

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. Ломоносова**

**ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
имени А.В. Топчиева РАН**

на правах рукописи

Шуткина Ольга Викторовна

**Гидроалкилирование бензола ацетоном
на бифункциональных катализаторах**

02.00.15 – кинетика и катализ

02.00.13 – нефтехимия

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

д.х.н., проф. Иванова И.И.

к.х.н., доц. Пономарева О.А.

Москва – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

1 Введение	5
2 Литературный обзор	8
2.1 Гидроалкилирование бензола ацетоном	8
2.1.1 Катализаторы одностадийного процесса получения кумола из бензола и ацетона	8
2.1.2 Влияние каталитических условий на одностадийный процесс получения кумола из бензола и ацетона	9
2.2 Гидрирование ацетона до изопропанола	14
2.2.1 Катализаторы гидрирования ацетона	14
2.2.1.1 Катализаторы на основе металлов VII и VIII группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева	15
2.2.1.2 Цеолитные катализаторы	21
2.2.1.3 Катализаторы, в состав которых входит медь	22
2.2.2 Влияние каталитических условий на проведение процесса гидрирования ацетона	26
2.2.2.1 Влияние температуры	26
2.2.2.2 Влияние времени контакта сырья с катализатором	27
2.3 Алкилирование бензола изопропанолом	30
2.3.1 Катализ на молекулярных ситах	30
2.3.1.1 Влияние структурного типа молекулярного сита	30
2.3.1.2 Влияние отношения Si/Al	33
2.3.1.3 Влияние температуры	34
2.3.1.4 Влияние времени контакта	36
2.3.1.5 Влияние соотношения реагентов	37
2.3.1.6 Механизм реакции на цеолитных катализаторах	38
2.3.2 Другие каталитические системы	39
3 Экспериментальная часть	41
3.1 Исходные материалы и реагенты	41
3.2 Приготовление катализаторов	42
3.2.1 Приготовление гидрирующих компонентов катализатора	42

3.2.1.1	Получение платино- и рутенийсодержащих образцов	42
3.2.1.2	Получение никельсодержащих образцов	42
3.2.1.3	Получение медьсодержащих образцов.....	42
3.2.1.4	Получение биметаллических медьсодержащих образцов.....	42
3.2.1.5	Синтез хромита меди.....	43
3.2.2	Получение алкилирующего компонента катализатора.....	43
3.2.3	Приготовление бифункционального катализатора. Способы взаимного расположения гидрирующего и алкилирующего компонентов.....	44
3.2.3.1	Катализатор с послойным расположением гидрирующего и алкилирующего компонентов.....	44
3.2.3.2	Катализатор, полученный механическим смешением гидрирующего и алкилирующего компонентов.....	44
3.2.3.3	Катализатор, в котором гидрирующий металл введен методом ионного обмена	44
3.3	Характеристика катализаторов	45
3.3.1	Химический анализ.....	45
3.3.2	Низкотемпературная адсорбция азота	45
3.3.3	Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия.....	45
3.3.4	Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ	46
3.3.5	Термопрограммированная десорбция аммиака (ТПД NH ₃).....	46
3.3.5.1	ТПД NH ₃ цеолитов	46
3.3.5.2	ТПД NH ₃ хромита меди.....	46
3.3.6	Термопрограммированное восстановление водородом (ТПВ H ₂).....	47
3.3.7	Рентгенофазовый анализ	47
3.4	Каталитические эксперименты	48
3.4.1	Каталитическая установка.....	48
3.4.2	Проведение каталитического эксперимента	49
3.4.3	Хроматографический анализ продуктов	50
3.4.4	Обработка экспериментальных данных	50
4	Обсуждение результатов	53
4.1	Выбор гидрирующего компонента катализатора.....	53

4.1.1 Физико-химические свойства катализаторов гидрирования ацетона на основе различных металлов	53
4.1.2 Гидрирование ацетона в присутствии бензола на металлсодержащих катализаторах.....	59
4.1.3 Выбор металла-модификатора катализатора гидрирования ацетона.....	60
4.1.4 Влияние типа подложки на гидрирование ацетона.....	64
4.1.5 Влияние содержания меди на гидрирование ацетона.....	68
4.2 Кинетическое изучение реакции гидроалкилирования бензола ацетоном	73
4.2.1 Идентификация основных продуктов реакции	73
4.2.2 Кинетический анализ.....	74
4.3 Влияние способа взаимного расположения гидрирующего и алкилирующего компонентов бифункционального катализатора на гидроалкилирование бензола ацетоном.....	81
4.3.1 Физико-химические свойства бифункциональных систем.....	82
4.3.2 Каталитические свойства бифункциональных систем с различным расположением гидрирующего и алкилирующего компонентов	85
4.4 Выбор алкилирующего компонента катализатора.....	88
4.4.1 Физико-химические свойства алкилирующего компонента катализатора	88
4.4.2 Гидроалкилирование бензола ацетоном на бифункциональных катализаторах	91
4.5 Выбор каталитических условий проведения процесса гидроалкилирования бензола ацетоном.....	95
4.5.1 Влияние температуры.....	95
4.5.2. Влияние давления	98
4.5.3 Влияние состава реакционной смеси.....	99
4.6 Сравнение с литературными данными	101
5 Основные результаты и выводы.....	102
6 Список сокращений	104
7 Список литературы	105

1 ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

В настоящее время в нефтехимической промышленности кумол (изопропилбензол) получают алкилированием бензола пропиленом на катализаторах Фриделя-Крафтса, нанесенной на кизельгур фосфорной кислоте и цеолитах. Мировые мощности производства кумола превышают 8 млн тонн в год, в том числе в России – 600 тысяч тонн в год [1]. Более 90% получаемого кумола используется в производстве фенола, который является прекурсором для получения пластиков (бисфенола А), фенолформальдегидных смол, капролактама, лекарств и т.д. [2]. В связи с увеличением потребности в таких продуктах производство фенола ежегодно увеличивается на 10 % [3]. В качестве сопутствующего продукта кумольного способа получения фенола образуется ацетон (на каждую тонну фенола приходится 0,62 тонны ацетона). Однако даже в настоящее время ацетон не находит эквивалентного фенолу рынка сбыта, а с увеличением потребления последнего проблема утилизации ацетона неизбежно выйдет на новый уровень.

Кроме того, дополнительный приток ацетона планируется из биотопливной индустрии. Так, содержание ацетона в побочных продуктах синтеза биобутанола составляет 45-48% [4, 5]. Таким образом, рост производства биобутанола будет сопровождаться увеличением производства ацетона. С вводом в эксплуатацию новых заводов по получению биотоплива проблема перепроизводства ацетона встанет еще более остро.

Все это делает актуальной проблему разработки новых высокоэффективных и экологических процессов переработки ацетона в углеводороды, являющиеся ценным нефтехимическим сырьем. В этом отношении наиболее перспективным представляется использование ацетона в процессе получения кумола путем восстановительного алкилирования бензола ацетоном. Реализация этого способа получения кумола позволит заменить традиционно используемый пропилен в качестве алкилирующего агента и высвободить мощности по пропилену, востребованному в синтезе полипропилена, пластмасс, каучуков и т.д. Кроме того, синтез кумола из бензола и ацетона обеспечит независимость кумольного процесса получения фенола от пропилена, получаемого при

крекинге сырой нефти и пиролизе бензиновых фракций, что представляет особый интерес в связи с ограниченностью запасов нефти.

Цели и задачи работы

Цель работы заключалась в разработке нового одностадийного способа получения кумола гидроалкилированием бензола ацетоном в присутствии высокоэффективного твердого катализатора.

Для достижения поставленной цели предполагалось решить следующие задачи:

- провести кинетический анализ процесса гидроалкилирования бензола ацетоном и установить основные маршруты, ведущие к образованию целевых и побочных продуктов реакции;
- разработать катализатор селективного гидрирования ацетона в присутствии бензола;
- разработать катализатор селективного алкилирования бензола изопропанолом в присутствии ацетона;
- создать на основе разработанных гидрирующего и алкилирующего компонентов высокоэффективную бифункциональную каталитическую систему для процесса гидроалкилирования бензола ацетоном, позволяющую получать кумол с высокой селективностью и выходом;
- определить условия проведения процесса.

Научная новизна

Впервые проведено систематическое исследование процесса гидроалкилирования бензола ацетоном в присутствии бифункциональных катализаторов, содержащих металлический и кислотный компоненты. Установлена последовательность образования целевых продуктов реакции – кумола и диизопропилбензолов, а также побочных продуктов, включающих циклогексан, мезитилоксид, метилизобутилкетон, мезитилен, изобутилен, уксусную кислоту и третбутилбензол. Предложен металлический компонент катализатора, содержащий медь на силикагеле и позволяющий селективно гидрировать ацетон до изопропилового спирта в присутствии бензола. Найден кислотный компонент катализатора на основе цеолита BEA, обеспечивающий селективное получение кумола и диизопропилбензолов. Установлено принципиальное значение послойного расположения металлсодержащего и кислотного компонентов для стабильной и селективной работы бифункциональной каталитической системы. На

основании полученных данных разработан новый высокоэффективный бифункциональный катализатор синтеза кумола из бензола и ацетона и установлены параметры проведения процесса, обеспечивающие высокий выход целевых продуктов.

Практическая значимость результатов

Предложен способ селективного получения кумола – ценного продукта нефтехимического синтеза, на основе гидроалкилирования бензола ацетоном в присутствии бифункционального катализатора. Разработан высокоэффективный катализатор этого процесса, включающий медьсодержащий и цеолитный компоненты и обеспечивающий селективность по кумолу 84% при конверсии ацетона 98%. Реализация предложенного способа позволит решить проблему утилизации ацетона в кумольном производстве.

Положения, выносимые на защиту:

- кинетический анализ гидроалкилирования бензола ацетоном на бифункциональном катализаторе;
- выбор гидрирующего компонента катализатора;
- выбор алкилирующего компонента катализатора;
- результаты по способу селективного получения кумола и диизопропилбензолов.

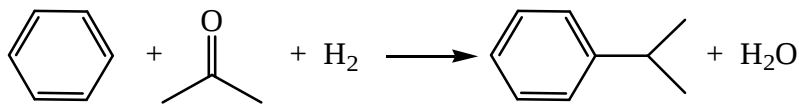
Апробация результатов

Основное содержание работы изложено в 13 печатных работах (из них 2 статьи, 1 патент РФ и 10 тезисов докладов). Материалы диссертации были представлены на 18, 19, 20-ой Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2011, 2012, 2013), 6-ой Всероссийской цеолитной конференции (Звенигород, 2011), 1-ом Российском конгрессе по катализу «Роскатализ» (Москва, 2011), 10-ой конференции молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, 2011), 15th International Congress on Catalysis (Munich, 2012), Symposium in honour of F.R. Ribeiro «Catalysis: From the Active Site to the Process» (Lisbon, 2012), 30-ом Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Поведники, 2012), 17th International Zeolite Conference (Moscow, 2013).

2 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

2.1 Гидроалкилирование бензола ацетоном

Синтез кумола (изопропилбензола) гидроалкилированием бензола ацетоном схематично может быть представлен следующим образом:



Поиск и анализ данных в открытой печати показал, что одностадийное восстановительное алкилирование бензола ацетоном с целью получения кумола мало освещено в литературе. Изучению данного процесса и катализатора для него посвящена всего 1 статья [6] и несколько патентов [7-11].

2.1.1 Катализаторы одностадийного процесса получения кумола из бензола и ацетона

В качестве катализаторов гидроалкилирования бензола ацетоном всегда используются бифункциональные каталитические системы, включающие алкилирующий и металлсодержащий компоненты [7, 8]. Металлсодержащий компонент катализирует процесс гидрирования ацетона до соответствующего спирта, а алкилирующий компонент, обладающий кислотной функцией, – процесс алкилирования [8].

В качестве гидрирующего компонента катализатора, как правило, используется медь [7, 8], никель [8, 10], кобальт [8, 10], рений [8, 10] или серебро [11]. Чаще всего указывается на возможность допирования этих компонентов металлами IIB, IIIA, VIB или VIII группы Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева (Zn, Cd, Hg, V, Al, Ga, In, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt). Так, авторы патента [7] предлагают использовать в качестве гидрирующего компонента катализатора медь в сочетании с хромом и/или алюминием, Т.У. Такаи [9] – медь с добавкой цинка, а С. Барман [6] – хромит меди. Гидрирующий компонент может быть введен ионным обменом, пропиткой по влагоемкости алкилирующего компонента либо подложки, в качестве которых могут быть выбраны SiO_2 , алюмосиликаты, Al_2O_3 , уголь и др.

В качестве алкилирующего компонента катализатора используют цеолиты с десяти-шестнадцатичленными кольцами, такие как цеолит бета, морденит, фожазит (Y), ZSM-12, ZSM-5, MCM-22 [7, 8, 10, 11].

Использование платины или палладия может приводить к гидрированию бензольного кольца и образованию побочных продуктов реакции. Так, Т. Такаи с коллегами [10] наблюдали образование до 6 % циклогексана при использовании в качестве катализатора процесса физической смеси цеолита бета и платины или палладия, нанесенных на уголь. В случае же использования никель-, кобальт-, ренийсодержащего гидрирующего компонента или хромита меди данное вещество отсутствовало в продуктах реакции.

Кроме того, стоит отметить, что взаимное расположение двух компонентов в бифункциональном катализаторе может быть различно. Описана возможность использования катализаторов, где первый слой – металлический компонент, второй слой – цеолит или смесь цеолита и металлсодержащего компонента [8, 10]. Для получения бифункционального катализатора гранулы металлсодержащего и кислотного компонентов размером порядка 1 см могут быть физически смешаны, либо компоненты в виде порошков могут быть смешаны, после чего сформированы частицы катализатора, либо кислотный компонент может быть использован как носитель металла или наоборот [8-10].

2.1.2 Влияние каталитических условий на одностадийный процесс получения кумола из бензола и ацетона

В патентной литературе [7, 8] приведены широкие интервалы каталитических условий проведения процесса гидроалкилирования бензола ацетоном: температура 50-350°C, давление 0,1-10 МПа и массовая скорость подачи сырья 0,1-200 ч⁻¹. Все авторы свидетельствуют о необходимости сильного разбавления бензола ацетоном: от двукратного [7, 8] до семнадцатикратного [8]. Мольное отношение водорода к ацетону должно находиться в диапазоне от 2 до 10 [7, 8], но авторы [7] считают оптимальным пятнадцатикратный избыток водорода, а также указывают на возможность использования циклогексана для получения водорода *in situ*.

Несмотря на широкие области каталитических условий, заявленные в патентной литературе [7, 8], данных о влиянии конкретных каталитических условий на показатели

процесса гидроалкилирования бензола ацетоном в них не представлено. Влияние температуры, состава реакционного сырья и массовой скорости подачи сырья было изучено лишь в работе [6].

Повышая температуру, исследователям удалось добиться возрастания конверсии ацетона от 10% при 130°C до 70% при температуре 250°C, причем селективность по кумолу оставалась 100 % во всем изученном интервале температур (рисунок 2.1).

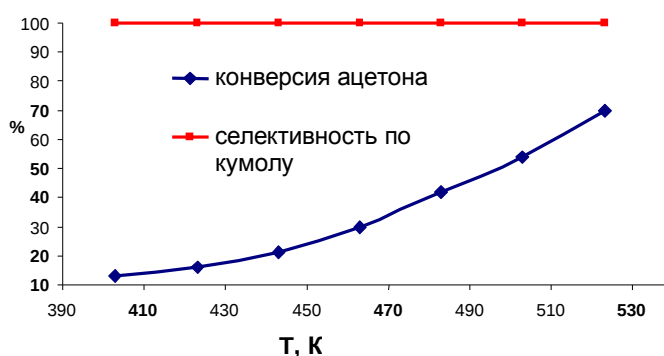


Рисунок 2.1 – Влияние температуры на показатели процесса получения кумола из бензола и ацетона. Условия проведения процесса: морденит с наноразмерным хромитом меди, 1 атм, мольное соотношение сырье/ $H_2 = 1/1,06$ и $C_3H_6O/C_6H_6 = 1/4$, массовая скорость подачи сырья $1,7 \text{ ч}^{-1}$ [6]

На рисунке 2.2 представлена зависимость конверсии ацетона от массовой скорости подачи сырья при различных температурах, которая свидетельствует об увеличении конверсии ацетона в среднем в 2 раза при уменьшении массовой скорости подачи сырья от 1,6 до $0,6 \text{ ч}^{-1}$.

На показатели процесса гидроалкилирования бензола ацетоном также оказывает влияние состав реакционного сырья: при разбавлении ацетона бензолом в 2-4 раза конверсия ацетона линейно возрастает от 15 до 22%. Дальнейшее разбавление реакционной смеси бензолом не приводит к изменению конверсии ацетона: она остается на уровне 22 % (рисунок 2.3).

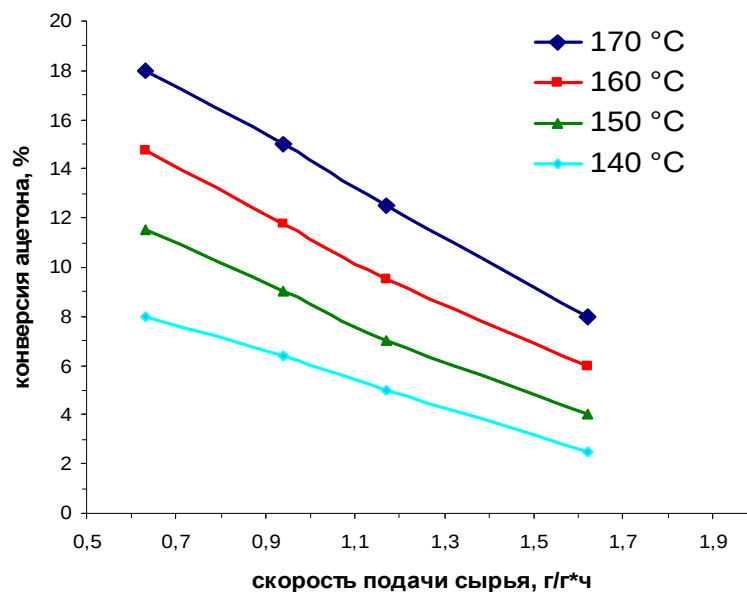


Рисунок 2.2 – Влияние массовой скорости подачи сырья на конверсию ацетона. Условия проведения процесса: морденит с наноразмерным хромитом меди, 1 атм, мольное соотношении сырье/ H_2 = 1/1,06 и C_3H_6O/C_6H_6 = 1/3 [6]

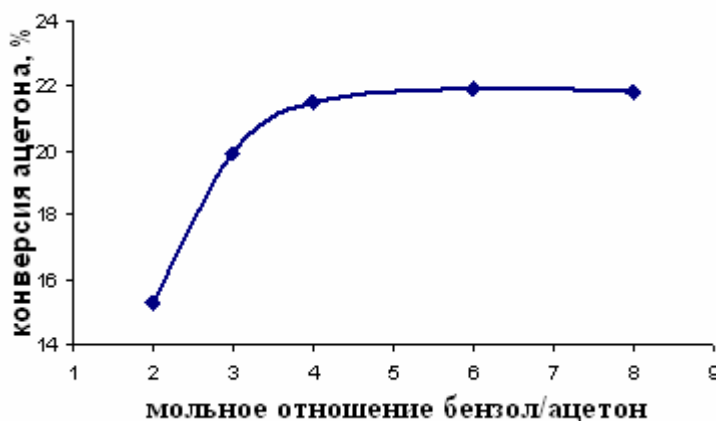


Рисунок 2.3 – Влияние состава реакционной смеси на показатели процесса получения кумола из бензола и ацетона. Условия проведения процесса: морденит с наноразмерным хромитом меди, 170 °C, 1 атм, 0,1 МПа, мольное соотношении сырье/ H_2 = 1/1,06, массовая скорость подачи сырья 1,7 ч⁻¹ [6]

В таблице 2.1 представлены лучшие показатели процесса получения кумола путем восстановительного алкилирования бензола ацетоном, представленные в открытой печати.

Таблица 2.1 – Показатели процесса получения кумола гидроалкилированием бензола ацетоном

№	Катализатор			Каталитические условия				Показатели процесса			Ссылка
	гидрирующий компонент	алкилирующий компонент	взаимное расположение	t, °C	P, МПа	состав сырья $n(C_6H_6):n(C_3H_6O)$	скорость подачи сырья, г/(г·ч)	конверсия ацетона, %	селективность по кумолу, %	селективность по ДИПБ*, %	
1	наноразмерный хромит меди	морденит	физическая смесь	250	0,1	4	1,7	70	100	0	[6]
2	катализатор на основе хромита меди (Cu 35 мас.%, Cr 31 мас.%, Ba 2 мас.%, Mn 2,5 мас.%)	цеолит бета	слоями: 1 - гидрирующий, 2 – механич. смесь гидр. и алкил. компонентов	150	0,1	17	0,9	100	81,9	14,7	[7]
3	катализатор на основе Cu и Zn (Cu 32-35 мас.%, Zn 35-40 мас.%, Al 6-7 мас.%)	цеолит бета	слоями	170	3	11	3,7	98,5	98,9	-**	[8]
4	катализатор на основе Cu и Zn (Cu 32-35 мас.%, Zn 35-40 мас.%, Al 6-7 мас.%)	MCM-22	слоями	175	3	3	0,6	97	81,6	16,7	[9]
5	Re/C	цеолит бета	физическая смесь	160	-*	5	27,7	100	-**	95,0***	[10]
6	Ag/SiO ₂	цеолит бета	физическая смесь	175	4,5	5	0,07	99,9	77,2	16,1	[11]

* - ДИПБ - диизопропилбензолы

** - не указано

*** - селективность по кумолу и ДИПБ

Таким образом, данные в литературе свидетельствуют о необходимости использования бифункционального катализатора, который способен катализировать процессы гидрирования ацетона до изопропанола и алкилирования бензола полученным спиртом, что схематично изображено на рисунке ниже.

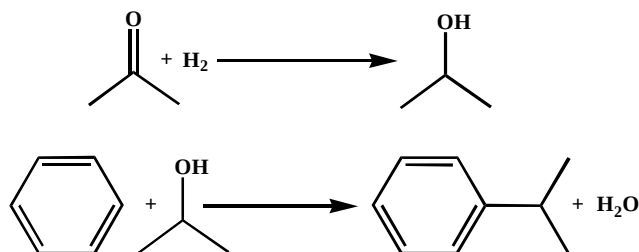


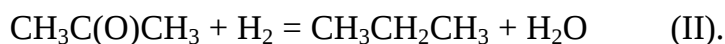
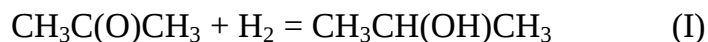
Рисунок 2.4 – Схема реакций, протекающих при гидроалкилировании бензола ацетоном на бифункциональном катализаторе

О том, что в процессе получения кумола путем гидроалкилирования бензола ацетоном присутствуют обе стадии, свидетельствуют также данные, приведенные в патенте [12]. Процесс гидроалкилирования бензола ацетоном осуществляли в объеме одного реактора с двумя реакционными зонами: в первой зоне находился катализатор гидрирования ацетона, а во второй – катализатор алкилирования. Причем на входе в реактор подавали только ацетон и водород, а бензол поступал непосредственно во вторую зону реактора.

Приведенные выше данные указывают на протекание на бифункциональном катализаторе двух реакций: гидрирования ацетона до изопропанола и алкилирования бензола изопропиловым спиртом. Ввиду немногочисленности литературных данных по одностадийному процессу получения кумола путем гидроалкилирования бензола ацетоном, целесообразно рассмотреть катализаторы и условия протекания каждой из этих реакций по отдельности.

2.2 Гидрирование ацетона до изопропанола

Гидрирование ацетона может протекать по двум основным направлениям: мягкого гидрирования карбонильной группы с образованием изопропанола (I) и глубокого с образованием пропана (II):



2.2.1 Катализаторы гидрирования ацетона

Согласно литературным данным гетерогенными катализаторами гидрирования ацетона в изопропанол являются:

- платиносодержащие: Pt/Al₂O₃ [13-15], Pt/TiO₂ [14], Pt/SiO₂ [14, 16, 17], Pt/C [18], PtGa/SiO₂ [17], Pt+Ni [13], Pt/Ni/SiO₂ [19], Pt/Ni/Al₂O₃ [19], Pt/Ni/TiO₂ [19], Pt+Au [14], Pt-Co/Al₂O₃ [15];
- палладийсодержащие: Pd/SiO₂ [16, 17], Pd/Al₂O₃ [20];
- родийсодержащие: Rh/CeO₂ [21], Rh/SiO₂ [17], Rh/Al₂O₃ [20];
- рутенийсодержащие: Ru/Al₂O₃ [20, 22, 23], Ru/C [22], Ru/SiO₂ [22], Ru/ZrO₂ [23], Ru/TiO₂ [23];
- никельсодержащие: Ni/SiO₂ [24, 25], Ni+Pt [13], Ni/Al₂O₃ [20, 23, 26-29], NiO [27, 30], Ni/Cr₂O₃ [31], Ni/TiO₂ [23, 28], Ni/ZrO₂ [23], никель Ренея, в т.ч. промотированный хромом или молибденом [32-37], Pt-Ni/SiO₂ [19], Pt-Ni/Al₂O₃ [19], Pt-Ni/TiO₂ [19];
- кобальтсодержащие: Co/Al₂O₃ [15, 26-28], Co₃O₄ [27, 30], Co/TiO₂ [28], кобальт Ренея, в т.ч. промотированный хромом [32, 35-37], Pt-Co/Al₂O₃ [15];
- железосодержащие: Fe/Al₂O₃ [27];
- технецийсодержащие: Tc-M/подложка, где подложка - Al₂O₃, MgO, SiO₂, а M = Pt, Pd, Rh, Ru, Ni, Co, Re [20];
- металлсодержащие цеолитные катализаторы [38, 39].
- медьсодержащие катализаторы: Cu [40-42], Cu₂O [40, 42], CuO [40, 42], Cu/SiO₂ [41], Cu/Al₂O₃ [23, 43], Cu/Cr₂O₃ [43], Cu/TiO₂ [23, 44], Cu/ZrO₂ [23], CuCr₂O₄ [41, 45-49], CuO+ZnO [36, 37], Mg₂Cu [50].

Далее представлено более подробное применение этих катализаторов в гидрировании ацетона.

2.2.1.1 Катализаторы на основе металлов VII и VIII группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева

Наиболее часто в качестве катализаторов гидрирования, в том числе и ацетона, используют металлы VIII группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, которые нанесены на подложку, представляющую собой оксид титана, кремния или алюминия. Исследование влияния природы подложки на показатели гидрирования ацетона было изучено в работах [14, 17, 18, 30]. Изучение гидрирования ацетона до изопропанола на платиносодержащих катализаторах, где платина нанесена на оксиды титана, алюминия и кремния, показало, что наиболее активным катализатором является платина, нанесенная на оксид титана и восстановленная при температуре 500 °С (TiO_2 НТР). Стоит отметить, что конверсия ацетона во всех случаях не превышала 32%, а реакция проводилась в проточном реакторе при температурах 30-50°С и атмосферном давлении (рисунок 2.5) [14].

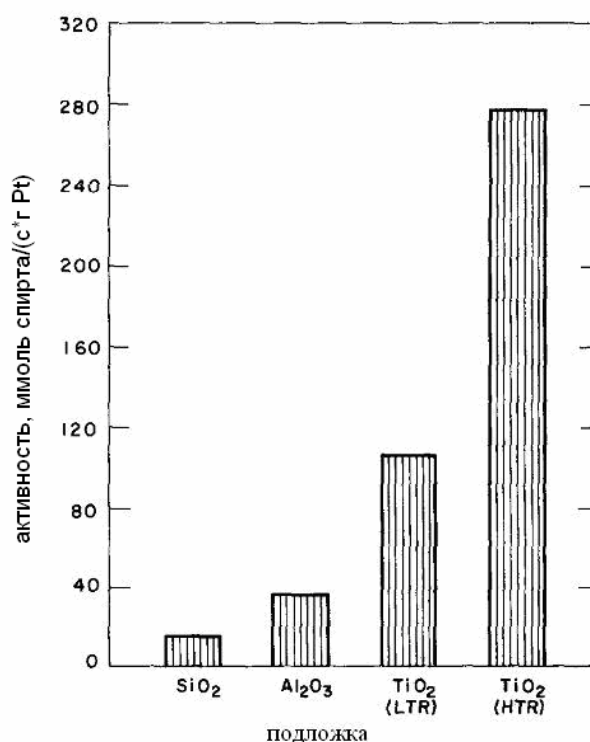


Рисунок 2.5 – Влияние типа подложки на активность платины в реакции гидрирования ацетона при 30 °С, 0.1 МПа, $P_{\text{H}_2}/P_{\text{ацетона}}=3.06$ [14]

Полученные результаты авторы объясняют различием в образовании специфических активных центров при использовании различных подложек. Данные активные центры включают металл и подложку, они возникают на границе двух фаз и

могут взаимодействовать с атомом кислорода карбонильной группы молекулы, облегчая ее гидрирование.

Однако в работе [19] в отличие от [14] при исследовании биметаллических систем, содержащих платину и никель, нанесенных на различные подложки (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3), биметаллическая система, нанесенная на оксид кремния, оказалась самой эффективной, однако причину такого поведения катализаторов Ж. Чен с коллегами не приводят [19].

Существенное влияние на процесс гидрирования ацетона оказывает природа металла. Широкий ряд каталитических систем процесса гидрирования ацетона был изучен в работе [20]. Полученный ряд активности нанесенных на оксид алюминия катализаторов выглядит следующим образом: $\text{Pt} > \text{Tc} \approx \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Ru}$ с содержанием металлов 0,1% и 1% $\text{Tc} > 3\% \text{Ni} > 1\% \text{Re} > 2\% \text{Co}$. При этом Н.Н. Римар с соавторами отмечают, что селективность образования изопропанола на технецийсодержащих образцах ниже по сравнению с остальными катализаторами из-за образования пропана (таблица 2.2). На изученных катализаторах авторам удалось достичь выхода изопропанола 80% при температуре 100°C на $\text{Rh-Tc/Al}_2\text{O}_3$.

Таблица 2.2 – Показатели процесса гидрирования ацетона
при использовании различных катализаторов [20]

М	T_{exp} /°C	Выход продуктов (%)		Селек-сть по спирту	Конверсия ацетона, %
		пропан	изопропанол		
3% Ni	200	—	—	—	—
	300	34.0 ^c	2.0 ^d	8.1	43.0
	400	70.5 ^e	8.0 ^f	13.0	100.0
1% Re	100	—	6.0	100.0	6.0
	200	—	9.0	100.0	9.0
	300	30.0	19.0	38.8	49.0
	400	76.0	12.0	13.6	88.0
2% Co	100	—	—	—	—
	200	— ^g	2.0	18.0	11.0
	300	15.0 ^h	5.5	20.0	27.5
	400	73.0	6.0	7.6	79.0
1% Tc	100	2.0	20.0	90.9	22.0
	200	18.0	20.0	52.6	38.0
	300	67.0	13.0	16.3	80.0
	400	87.0	13.0	13.0	100.0

c - выход альдегида 5,5% d - выход этанола 1,5%

e - выход альдегида 16,5% f - выход этанола 8,0%

g - выход альдегида 9,0% h - выход альдегида 7,0%

Изучение $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$ показало, что конверсия ацетона в диапазоне температур 100-250 °C при содержании металла 10-50 мас.% уменьшается в

ряду $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$. При использовании всех этих катализаторов, изопропанол является не единственным продуктом процесса: в катализате присутствует до 80% изофорона, до 66% метилизобутилкарбинола, до 34% метилизобутилкетона. Среди нанесенных катализаторов при одинаковом уровне конверсии ацетона (50%) наиболее селективным по изопропанолу является кобальтсодержащий катализатор [27]. Аналогичные закономерности по конверсии ацетона на подобных системах в интервале температур 80-95 °С при 100% селективности по изопропанолу получили Тельбиз Г.М. с соавторами [26]. Полученные закономерности они объясняют различиями в адсорбции ацетона на данных металлах. Поскольку электроотрицательность (э.о.) молекулы ацетона по шкале Полинга больше э.о. изученных металлов, располагающихся по э.о. в ряд $\text{Fe} (1,8) < \text{Co} (1,88) < \text{Ni} (1,91)$, то авторы считают, что в рассматриваемой системе дативное взаимодействие преобладает над донорно-акцепторным, а поскольку энергия дативного взаимодействия возрастает с уменьшением э.о. металлов, то наиболее прочно ацетон адсорбируется на железосодержащем катализаторе, поэтому он наименее активен.

Эти же ученые исследовали никелевую и кобальтовую чернь и сравнивали их с активностью нанесенных Со- и Ni-содержащих катализаторов [30]. Оказалось, что при гидрировании ацетона до изопропанола при температурах 60-95 °С наибольшую активность среди нанесенных катализаторов, содержащих кобальт и никель, и черней этих металлов проявляет никелевая чернь. Исследователи связывают этот факт с увеличением размера частиц металла и, как следствие, уменьшением энергии связи реагентов с металлом и возрастанием поверхностной подвижности адсорбированных частиц.

При использовании катализаторов, представляющих собой полые сферы из оксида кремния, покрытые частичками никеля, оказалось, что они катализируют не только процесс гидрирования ацетона до изопропанола, но также и конденсацию ацетона до метилизобутилкетона (МИБК). При конверсии ацетона 70 % селективность по изопропанолу была 82,7 %, но селективность образования МИБК также значительна – 13,3 % [24].

В работе [21] исследования по гидрированию ацетона проводились с использованием 2,1 мас.% родия на подложке из оксида церия. В температурном интервале 140-250 °С и времени контакта 0,2 сек конверсия ацетона находилась на

уровне 50-60% при селективности по изопропанолу выше 99,5%. При этом Дж. Каннингхем с соавторами указывают на возможность гидрирования бензола при использовании той же каталитической системы.

Важное влияние на показатели процесса гидрирования ацетона оказывает температура восстановления катализаторов. Так, увеличение температуры восстановления для кобальт- и никельсодержащих катализаторов, нанесенных на оксид алюминия [28], и для Pt/TiO₂ [14] приводит к росту активности в гидрировании ацетона, а для кобальт- и никельсодержащих катализаторов, нанесенных на оксид титана – к уменьшению активности [28]. При этом селективность по побочному продукту процесса, метилизобутилкетону, уменьшается при увеличении температуры восстановления от 300 до 500 °С для кобальт- и никельсодержащих катализаторов, нанесенных на оксид алюминия, и увеличивается – для нанесенных на оксид титана [28]. Такое различие в поведении катализаторов авторы связывают с тем, что степень восстановления металлов, нанесенных на оксид алюминия, увеличивается с ростом температуры, что приводит к увеличению активных центров восстановления. В случае Co/TiO₂ и Ni/TiO₂ при высокой температуре происходит восстановление Ti⁴⁺ до Ti³⁺. Образующиеся TiO_x фрагменты мигрируют из подложки и покрывают частицы восстановленного металла, при этом они действуют как электроотрицательные промоторы на кластеры никеля и кобальта, что приводит к снижению активности этих образцов в гидрировании ацетона. Высокую активность Pt/TiO₂, восстановленного при высокой температуре, Б.Сен и др. [14] объясняют увеличением количества активных центров на границе раздела между нанесенной платиной и TiO_x, образующихся при высоких температурах восстановления, которые покрывают частицы металла. Увеличение селективности по метилизобутилкетону авторы [28] связывают с наличием электрон-дефицитных центров Al³⁺, Ni²⁺, Co³⁺, Co²⁺ в никель- и медьсодержащих образцах, нанесенных на оксид алюминия и восстановленных при низких температурах, а также Ti³⁺, в образцах, полученных нанесением металлов на оксид титана и восстановленных при высоких температурах. Эти центры активны в реакции конденсации ацетона. Расположение этих центров вблизи Co⁰ и Ni⁰ приводит к гидрированию мезитилоксида на металлических центрах с образованием метилизобутилкетона.

Сравнение активности порошка платины, платины, нанесенной на оксиды титана, алюминия, кремния, физической смеси платины и оксида титана, а также порошка платины, на который напыляли слои золота, показало, что при использовании нанесенной платины единственным продуктом гидрирования является изопропанол, в то время как использование платины или ее физической смеси с TiO_2 приводит к появлению пропана в продуктах реакции. Авторы связывают этот факт с возможностью протекания реакции полного гидрирования ацетона до пропана только на крупных (1-1,6 мкм) частицах металла [14]. В отличие от Б. Сена [14], С. Нараянан и др. [27], изучая никель, железо и кобальтсодержащие катализаторы, нанесенные на оксид алюминия, установили, что 100 % селективность по изопропиловому спирту достигается только при использовании массивных катализаторов NiO и Co_3O_4 , подвергшихся восстановлению.

Биметаллические системы, такие как $\text{Pt/Ni/Al}_2\text{O}_3$ [13, 19], Rh/Tc [20], приводят к улучшению показателей гидрирования ацетона по сравнению с монометаллическими катализаторами. Чен и др. [19] отмечают, что конверсия ацетона при использовании биметаллической системы $1,7\%\text{Pt}/5\%\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при $35\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2}/P_{\text{ацетон}} = 2$ более чем в 2 раза выше по сравнению с монометаллическими катализаторами (рисунок 2.6). Среди нанесенных на разные подложки биметаллическая система, нанесенная на оксид кремния, оказалась самой эффективной, однако причину такого поведения катализаторов авторы не приводят.

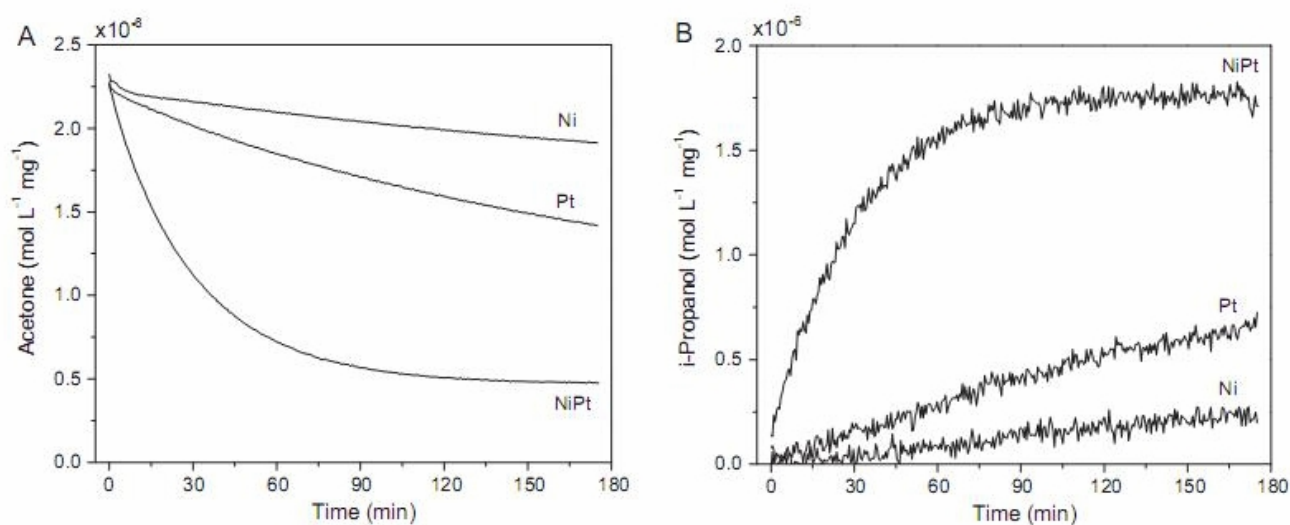


Рисунок 2.6 – Сравнение скоростей расходования ацетона (A) и получения изопропанола (B) на $1,7\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\%\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $1,7\%\text{Pt}/5\%\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при $35\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2}/P_{\text{ацетон}} = 2$ [19]

При этом важно, каким способом нанесен металл. Катализатор, полученный путем обменной реакции (Pt/Ni (обмен.)), оказывается более активным по сравнению с платиной, нанесенной на оксид алюминия (Pt/Al₂O₃), и платино-никелевым катализатором, приготовленным пропиткой (Pt/Ni (пропит.)) [13]. На рисунке 2.7 показана конверсия ацетона при использовании разных каталитических систем.

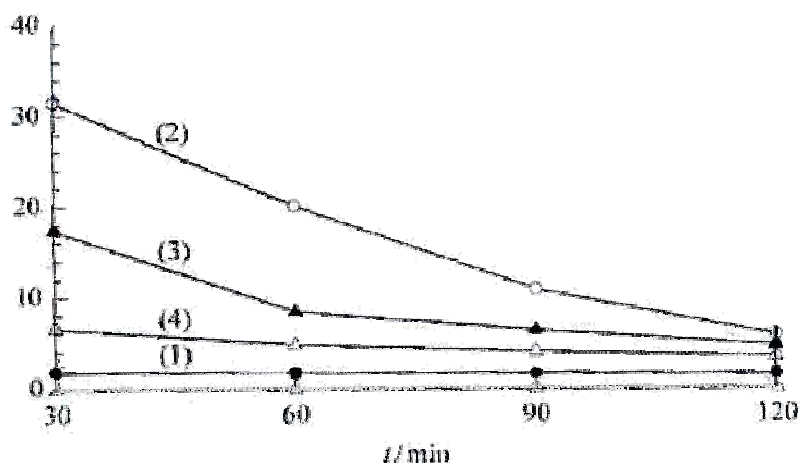
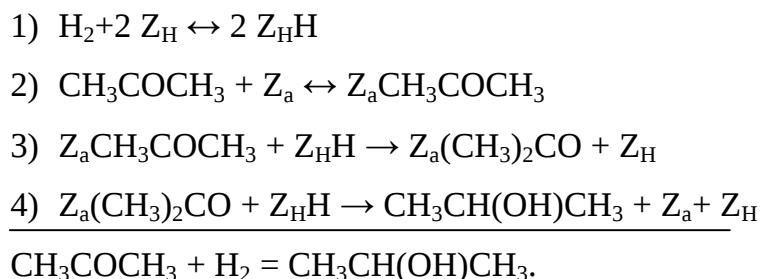


Рисунок 2.7 – Зависимость конверсии ацетона (%) от времени реакции при использовании различных катализаторов: (1) Ni, (2) Pt/Ni (обмен.), (3) Pt/Ni(пропит.), (4) Pt/Al₂O₃. Условия экспериментов: 60°C, H₂ 10 мл/мин, N₂ 40 мл/мин, C₃H₆O 4,0 мл/мин [13]

Увеличение активности биметаллических катализаторов, по мнению авторов, достигается благодаря монослойному распределению атомов платины на поверхности никеля. Этот же катализатор подходит и для гидрирования двойных связей углерод-углерод. Гидрирование циклогексена до циклогексана протекает с конверсией 55%, а стирола до этилбензола с конверсией 17%. В литературе упоминается и обратный эффект действия второго металла. Так нанесение золота на порошок платины ухудшает ее каталитические свойства: конверсия ацетона в изопропиловый спирт снижается более, чем в три раза [14].

Механизм гидрирования ацетона был предложен Тельбизом Г.М. с соавторами для нанесенных металлов подгруппы железа на основании кинетических и адсорбционных исследований [26]. Предполагается, что водород связан с адсорбционными центрами Z_H, а ацетон и его полугидрированная форма – с центрами Z_a. В первых двух стадиях устанавливается равновесие и лимитирующим этапом является взаимодействие адсорбированного органического соединения с Z_HH, а именно присоединение к адсорбированному ацетону первого атома водорода.

Механизм представлен следующим образом:



2.2.1.2 Цеолитные катализаторы

В [38] в качестве катализаторов гидрирования ацетона использовали фожазит (Y) и морденит (MOR) с различными щелочными и щелочноземельными металлами в ионообменных позициях. Эксперименты проводили при давлении 30 атмосфер, в температурном интервале 200-450°C, $n(\text{H}_2):n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) = 3$ моль/моль, объемной скорости подачи сырья 1 мл_{сырья}/мл_{катализатора}·ч. Авторы указывают на селективное образование изопропанола при гидрировании ацетона при температуре 200°C, при этом конверсия находится на уровне 20-30%. Наибольшую конверсию (60%) среди катализаторов, содержащих металлы I группы Периодической системы элементов, проявляет катализатор LiY при температуре 400-450°C, однако селективность образования изопропанола при этом не превышает 10%.

Среди катализаторов со щелочноземельными металлами активность уменьшается в ряду $\text{SrY} > \text{BeY} \sim \text{MgY} > \text{BaY}$, однако конверсии и селективность по спирту при этом изменяются антибатно. Исследователи приводят данные о связи активности катализатора со значением электростатического потенциала катионов металлов: по мере увеличения значения e/r^2 возрастает и конверсия ацетона (рисунок 2.8).

Кроме того, было обнаружено, что активность образцов NaHY и NaHMOR, полученных декатионированием натриевых форм цеолитов и обменом NH_4 -форм, увеличивается по мере увеличения концентрации катионов натрия. Данный факт, по мнению исследователей, свидетельствует об их участии в реакции гидрирования.

Однако та же исследовательская группа приводит и данные об активности натрийсодержащих форм морденита, фожазита и цеолита A при гидрировании бензола до циклогексана при повышенном давлении и температуре 190-220°C [39]. При 10% выходе циклогексана в схожих условиях на натриевой форме морденита выход изопропанола был около 30%.

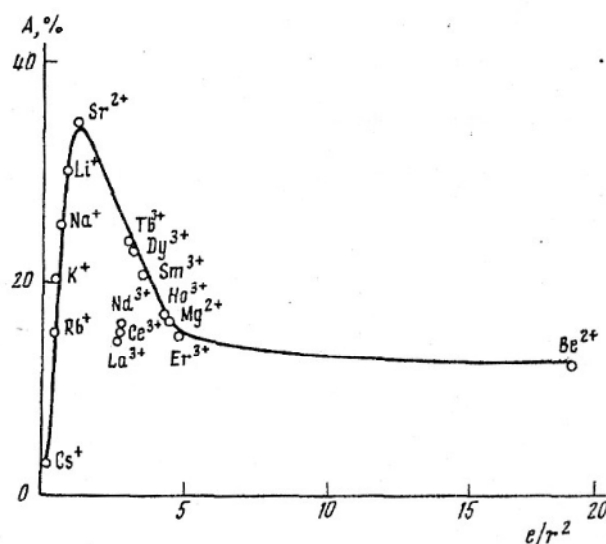


Рисунок 2.8 – Зависимость конверсии ацетона (A) от электростатического потенциала катиона металла в цеолите Y при температуре 250°C [38]

2.2.1.3 Катализаторы, в состав которых входит медь

В [50] при использовании интерметаллида Mg_2Cu в температурном интервале 120-150°C единственным продуктом гидрирования ацетона был изопропанол, при этом удалось достичь конверсии ацетона 87% при температуре 150°C. Рентгенофазовый анализ показал наличие фаз металлической меди, оксида магния и интерметаллида Mg_2Cu в использованном катализаторе, в то время как свежий содержал только фазу интерметаллида. Авторы работы предполагают, что активными центрами в данном катализаторе являются ионы меди.

Несколько исследовательских групп использовали хромит меди в качестве катализатора гидрирования ацетона [45-49].

Одна из первых работ [45] описывает использование хромита меди в качестве катализатора гидрирования, в том числе приводятся данные о гидрировании ацетона до изопропанола при температуре 150 °C и давлении 21 атм, при этом выход изопропанола составил 100%.

Авторский коллектив под руководством Юрьевой Т.М. также занимался исследованием свойств хромита меди [46-49]. Показано, что максимальная степень превращения ацетона в изопропанол (33 %) достигается при предобработке катализатора в токе водорода при 300-350°C [48]. Исследователи показали, что в области температур 180-370°C в водородной среде сосуществуют фаза металлической меди и фаза катионно-дефицитной по меди (остальное - протоны водорода) шпинели

[48]. На снимках ПЭМ (рисунок 2.9) видно, что восстановленные частички меди эпитаксиально размещаются на поверхности оксида.

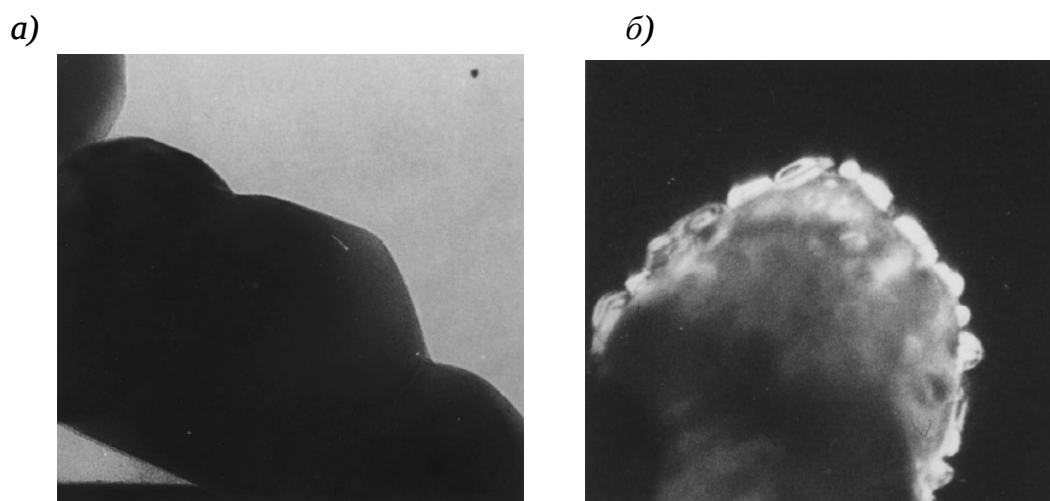


Рисунок 2.9 – Электронные микроснимки ($\times 400000$) образцов а) исходного хромита меди, б) восстановленного в атмосфере H_2 при $320^\circ C$ [48]

Предложенный авторами механизм реакции гидрирования ацетона до изопропанола на хромите меди (рисунок 2.10) свидетельствует о необходимости присутствия атомов металлической меди на поверхности катализатора [46, 47]. Т.М. Юрьева с коллегами также указывают на то, что в превращении принимают участие преимущественно протоны поверхностных слоев восстановленного хромита меди, и соответственно переход $Cu^0 \leftrightarrow Cu^{2+}$ осуществляется только на поверхности катализатора [49].

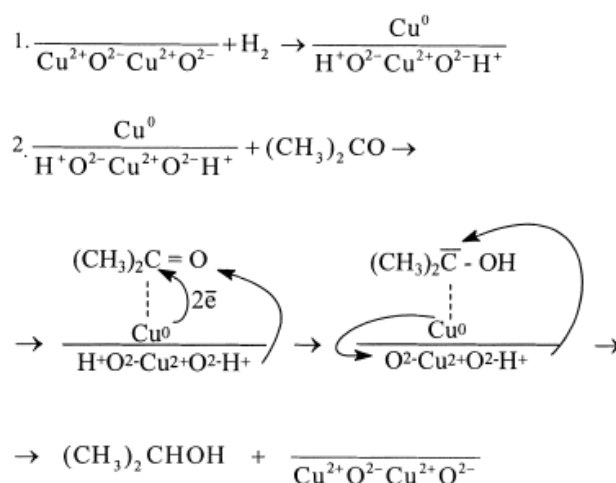


Рисунок 2.10 – Механизм реакции гидрирования ацетона до изопропанола на восстановленном хромите меди [47]

Трипольский с соавторами [43] считает, что взаимодействие адсорбированной молекулы ацетона с поверхностью меди осуществляется через карбонильную связь $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$
 $\vdots$
 Cu , тогда как в [41], предполагают связывание ацетона с медью через пару электронов атома кислорода.

В качестве катализаторов гидрирования ацетона используют также системы, в которых медь нанесена на подложку, представляющую собой оксиды кремния [41], алюминия [43], хрома [43], титана [23, 44], циркония [23]. По мнению авторов работ [41, 43], активность таких систем определяется дисперсным состоянием меди. Уменьшение размера частиц меди приводит к увеличению прочности адсорбции ацетона и изопропанола на поверхности металла, что приводит к снижению активности катализатора. В таблице 2.3 представлены данные по конверсии ацетона на медьсодержащих катализаторах и размеру частиц меди на них.

Таблица 2.3 – Значения частоты оборотов реакции (TOF) для медьсодержащих катализаторов при температуре 363 K и $P_{\text{ацетона}}$ 180 торр [41]

катализатор	d (нм)	TOF (с ⁻¹)
Cu/SiO ₂	14	0,0216
Cu/Al ₂ O ₃	3	0,024
Cu/Cr ₂ O ₃	23	0,12

Р.С. Рао с коллегами [41] считают, что гидрирование ацетона является структурно чувствительной реакцией. Исследуя гидрирование ацетона на Cu/SiO₂ с содержанием меди 0,5-20 мас.%, на порошке меди и хромите меди при 150 °С, $P_{\text{ацетона}}$ 180 торр, P_{H_2} 560 торр, они установили, что активность медьсодержащих катализаторов (TOF) зависит от размера частиц металла (рисунок 2.11). При увеличении размера частиц меди растёт активность катализатора, при этом оптимальным является размер частиц около 100 нм. Эти результаты находятся в хорошем согласии с [43], однако ряд авторов считает реакцию гидрирования ацетона структурно-нечувствительной [51].

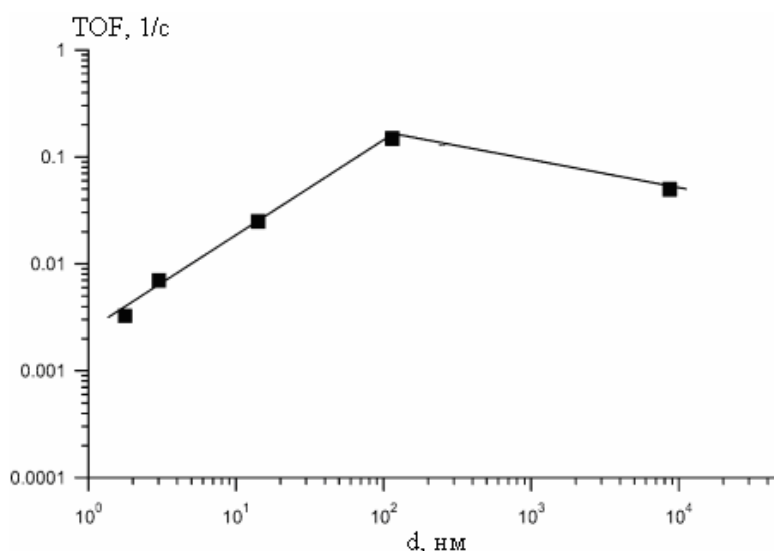


Рисунок 2.11 – Зависимость величины TOF от размера частиц меди в реакции гидрирования ацетона [41]

Авторы [40] использовали в качестве катализаторов гидрирования ацетона до изопропанола порошки меди, оксида меди (I) и оксида меди (II). Лучшие показатели конверсии ацетона не превышали 15%, при этом селективность по изопропанолу была близка к 100%. Отмечается, что в температурном интервале 150-250 °С возможно протекание и обратной реакции дегидрирования изопропанола с образованием ацетона. Кроме того, исследователи обращают внимание на тот факт, что при гидрировании ацетона на подобных системах в проточном реакторе наблюдается период индукции, который обычно характерен для проведения катализа в стационарном реакторе [40, 42]. Данный факт поведения катализатора Cu_2O они объясняют увеличением количества активных центров на поверхности, инициированным реагентами. Каннингем с соавторами [42] установили синергизм между оксидами меди и металлической медью: при проведении катализа на образце Cu_2O частицы металлической и одновалентной меди находятся в непосредственной близости на частично восстановленной поверхности. Они, по мнению авторов, и являются активными центрами катализатора.

Большинство авторов, изучавших гидрирование ацетона на медных катализаторах, не приводят данных о стабильности работы образцов. В отличие от них Р.С. Рао с коллегами отмечают, что все исследованные ими образцы (Cu/SiO_2 с содержанием меди 0,5-20 мас.%, порошок меди и хромит меди) в изученных каталитических условиях (150 °С, $P_{\text{ацетона}}$ 180 торр, P_{H_2} 560 торр) дезактивировались с течением времени [41].

Аналогично Каннингхем с соавторами наблюдали снижение активности в гидрировании ацетона на медных порошках при 150 °С и 0,05 атм ацетона [40].

2.2.2 Влияние каталитических условий на проведение процесса гидрирования ацетона

2.2.2.1 Влияние температуры

В литературе приводится широкий интервал температур проведения реакции гидрирования ацетона до изопропанола: 30-380 °С, однако, как правило, лучшие результаты достигаются при проведении реакции при температуре 100-220 °С.

Исследователи [27] показали, что для разных катализаторов температурная зависимость показателей процесса гидрирования ацетона выглядит различно (рисунок 2.13). При увеличении температуры конверсия ацетона может проходить через максимум [26, 27], увеличиваться или уменьшаться [27]. Наличие максимума на кривой зависимости конверсии от температуры связано с тем, что равновесная степень превращения ацетона в изопропанол уменьшается с повышением температуры [26], поэтому при определенной температуре термодинамический фактор становится определяющим по сравнению с кинетическим [26, 27]. Исследование нанесенных Ni/Al₂O₃, Fe/Al₂O₃, Co/Al₂O₃, содержащих различное количество металлов, показало, что положение максимума зависит от природы металла и смещается в область более высоких температур при уменьшении содержания металла в образце [27]. Авторы считают, что положение максимума связано с силой адсорбции ацетона на этих металлах, которая увеличивается в ряду Ni<Co<Fe, температуры максимума меняются в том же порядке.

Увеличение температуры гидрирования ацетона приводит к уменьшению селективности образования изопропанола в основном за счет протекания побочных реакций крекинга и конденсации [26, 27, 44].

Так, авторами [44] было установлено, что при повышении температуры реакции от 175 до 240 °С селективность образования изопропанола на катализаторе Cu/TiO₂ уменьшается от 95% до 35% из-за образования побочных продуктов конденсации ацетона. Исследователи [27] показали, что для катализаторов Ni/Al₂O₃, Fe/Al₂O₃, Co/Al₂O₃ селективность образования изопропанола при температурах выше 150°С уменьшается за счет образования метилизобутилкетона, диацетонового спирта и

метилизобутилкарбинола (рисунок 2.12). Стоит отметить, что большинство авторов, изучающих гидрирование ацетона, отмечают, что при низких температурах единственным продуктом реакции является изопропанол [27].

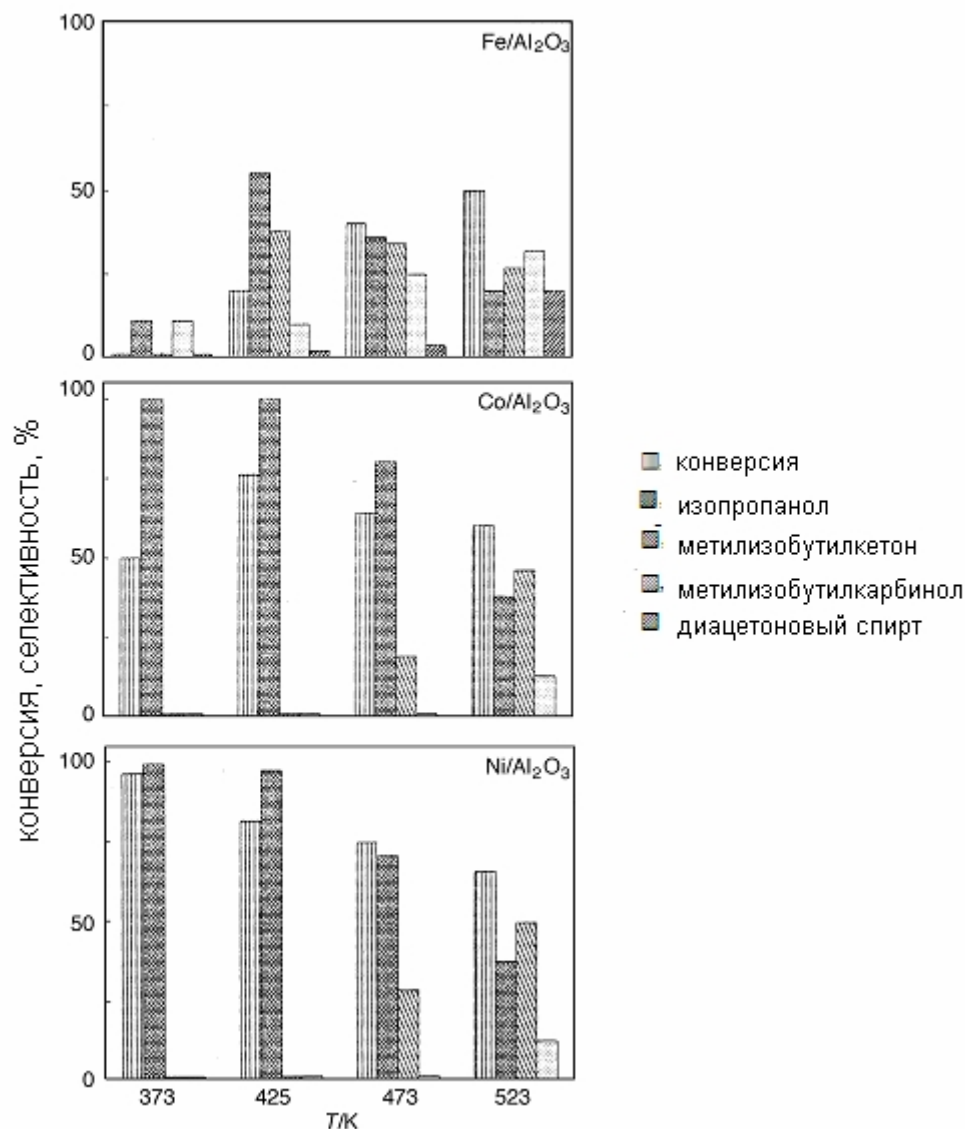


Рисунок 2.12 – Влияние температуры на показатели процесса гидрирования ацетона [27]

2.2.2.2 Влияние времени контакта сырья с катализатором

Авторы [27] показали, что увеличение времени контакта сырья с катализатором от 3,1 до 8,2 ч·Г_{кат}/моль приводит к увеличению конверсии ацетона, однако селективность образования изопропанола зависит от природы металла катализатора. На рисунке 2.13 представлено влияние времени контакта сырья на показатели процесса при использовании нанесенных железного, кобальтового и никелевого катализаторов.

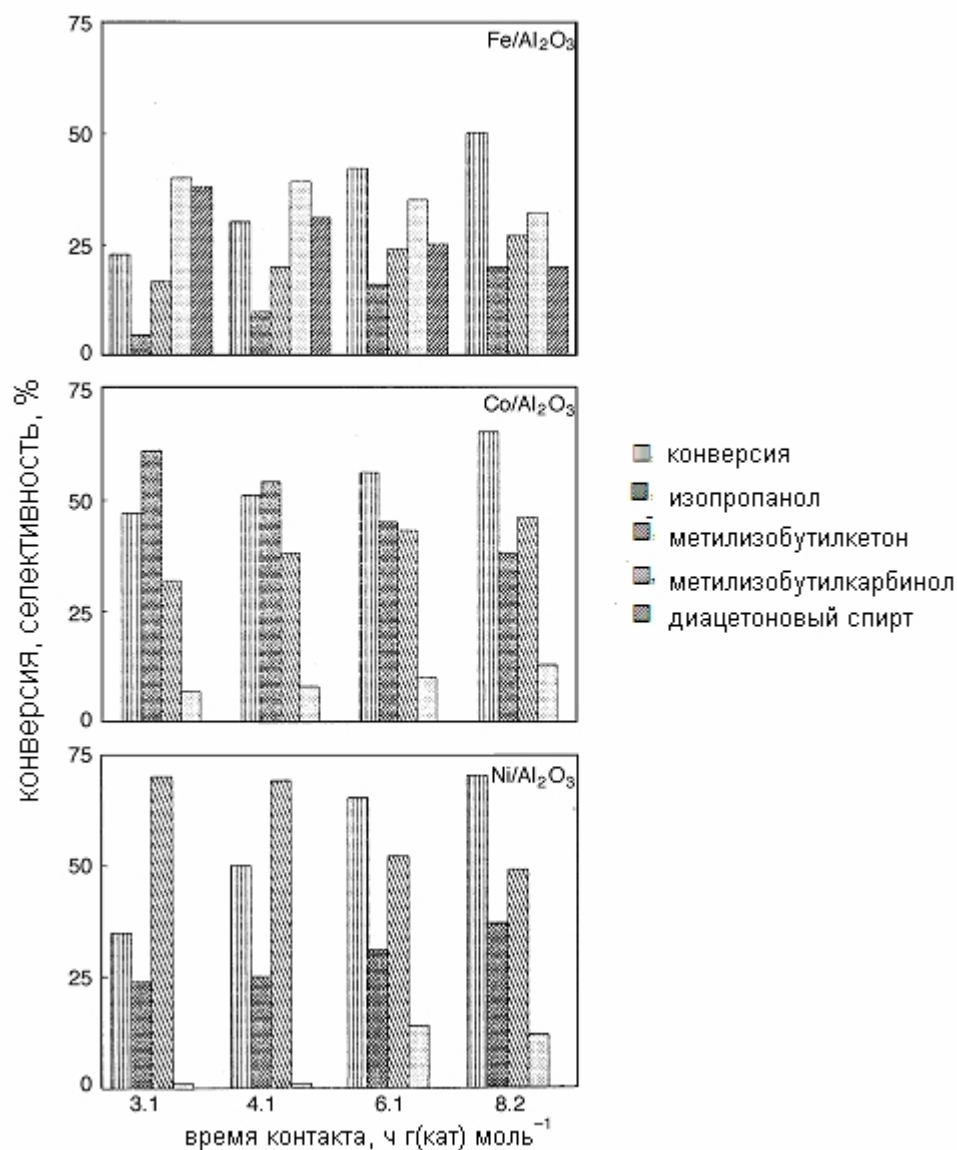


Рисунок 2.13 – Влияние времени контакта сырья и катализатора на показатели процесса гидрирования ацетона [27]

В работе [43] же указано, что как на меднохромовом, так и на медноглиноземном катализаторе единственным продуктом реакции был изопропиловый спирт: селективность не зависела от времени контакта реагентов с катализатором в интервале 0,5-1,5 с.

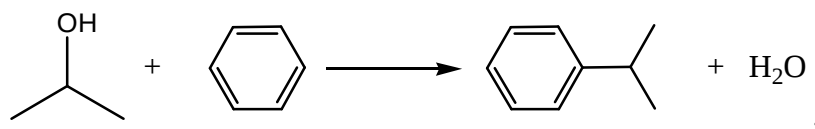
Таким образом, на основании обзора литературы по процессу гидрирования ацетона до изопропанола можно сделать вывод, что наиболее часто в качестве катализатора гидрирования ацетона используют нанесенные медные, платиновые и никелевые системы. Большинство катализаторов, содержащих металлы VIII группы, способствуют гидрированию не только карбонильной связи, но и двойных связей

углерод-углерод, в том числе и в бензоле, тогда как катализаторы на основе меди способны селективно гидрировать карбонильную связь. Определяющее значение на показатели процесса гидрирования ацетона до изопропанола оказывает природа металла, а не параметры проведения каталитических экспериментов. Оптимальными для каждой каталитической системы являются свои температура, массовая скорость подачи сырья и т.д., однако, как правило, температура процесса должна быть не выше 200 °С.

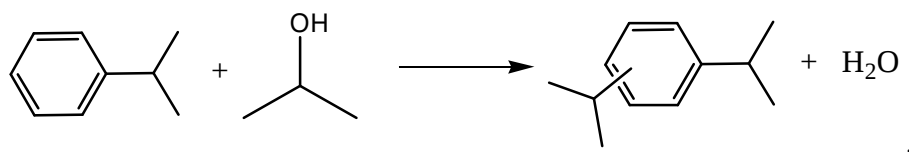
2.3 Алкилирование бензола изопропанолом

При алкилировании бензола изопропанолом большинство научных групп [52-58] предлагают одинаковые схемы реакции вне зависимости от типа используемого катализатора:

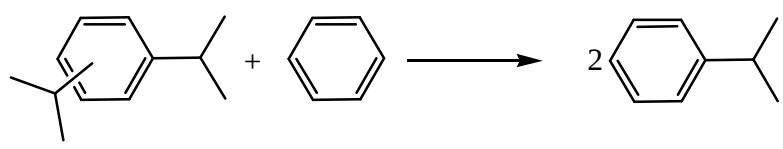
- 1) алкилирование бензола изопропанолом с образованием кумола (изопропилбензола)



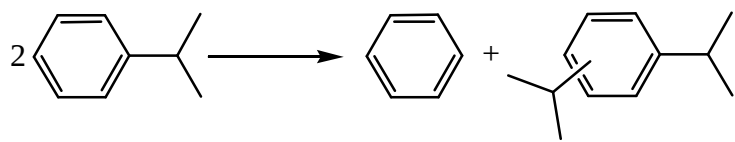
- 2) алкилирование кумола с образованием диизопропилбензолов различного строения



- 3) трансалкилирование диизопропилбензолов с бензолом с образованием кумола



- 4) диспропорционирование кумола с образованием диизопропилбензола и бензола



Однако ряд авторов [59-61] считает, что кумол образуется в результате алкилирования бензола пропиленом, который образуется путем дегидратации изопропанола.

Далее рассмотрим гетерогенные катализаторы, используемые при алкилировании бензола изопропанолом. В литературе описано использование цеолитов различных структурных типов [2, 52-56, 62-77], мезопористых молекулярных сит [78], алюмофосфатов [61], силикоалюмофосфатов [57, 66], оксидов различных металлов и их смесей [59, 79, 80], а также гетерополиоксидов [58].

2.3.1 Катализ на молекулярных ситах

2.3.1.1 Влияние структурного типа молекулярного сита

В ряде работ по алкилированию бензола изопропанолом в качестве катализатора используют молекулярные сита различного химического состава и строения: MOR [54,

55, 64], ZSM-5 [53, 54, 62, 64, 65], BEA [2, 55, 56, 64, 65, 67, 68, 71, 73, 74, 76], ZSM-12 [55, 64, 77], NCL-1 [63], FAU [52, 64, 72], CON [69], IWW [69], ISV [70], MCM-22 [75], AFI [57, 61, 66], MCM-41 [78].

В работе [55] в качестве катализаторов алкилирования бензола изопропанолом используют такие широкопористые цеолиты, как морденит, HZSM-12, HBEA. При сравнении морденита, цеолита BEA и цеолита со структурой ZSM-12 оказалось, что все катализаторы проявляют высокую селективность по кумолу 83-94% при практически 100% конверсии изопропанола, однако цеолит BEA оказался самым стабильным (более 400 часов работы) и селективным по кумолу и диизопропилбензолу в данной серии экспериментов (таблица 2.4). К. Редди с соавторами связывают это с наличием у BEA трехмерной структуры пор в отличие от одномерной у ZSM-12 и псевдоодномерной у MOR.

Таблица 2.4 – Показатели процесса при использовании различных катализаторов при температуре 210 °C, $n(C_6H_6):n(C_3H_7OH)=8,4$ г/г [55]

Цеолит	MOR	ZSM-12	BEA
Конверсия изопропанола, %	99,9	99,9	100
Селективность, мас.%			
Кумол	82,83	91,56	93,55
Кумол+ДИБП	91,32	98,82	99,39

Сравнение цеолитов со структурой морденита, цеолита бета и фожазита (Y) [64] показало, что при конверсии бензола на уровне 7-8,6% самый высокий показатель селективности по кумолу (93,8%) достигается при использовании морденита, в то время как использование цеолитов BEA и Y ведет к образованию не только изопропилбензола, но и н-пропилбензола. Однако авторы не объясняют причину такой селективности катализаторов.

В работе [65] приводятся данные о каталитической активности цеолита бета и ZSM-5 в реакции алкилирования бензола изопропанолом, которые свидетельствуют о более селективном образовании кумола при использовании цеолита бета (таблица 2.5).

Таблица 2.5 – Сравнение активности цеолита бета и ZSM-5 в процессе алкилирования бензола изопропанолом при температуре 225 °C, $n(C_6H_6):n(C_3H_7OH)=8,3,5$ г/г·ч [65]

Цеолит	ZSM-5	BEA
Конверсия изопропанола, %	100	100
Селективность по кумолу, мас. %	72	82
Кумол/(кумол+н-пропилбензол)	93,63	99,87

А. Корма с соавторами [69] в качестве катализаторов алкилирования бензола изопропанолом предлагают использовать синтетические германийсодержащие цеолиты SSZ-33 и ITQ-22 со структурой CON и IWW, соответственно, которые были не так давно впервые синтезированы. Данные образцы сравнивались с германийсодержащим цеолитом BEA и HZSM-5. Исследователи показали, что при температуре 280°C, 4-кратном разбавлении изопропилового спирта бензолом селективность по кумолу на германийсодержащем цеолите ITQ-22 на 6% выше по сравнению с цеолитом HZSM-5. Кроме того, суммарная селективность на цеолите ITQ-22 и Ge/BEA по моно- и диизопропилбензолу находится на уровне 95-100%, в то время как при использовании цеолита HZSM-5 диизопропилбензолов практически не образуется. Этот результат становится вполне закономерным и объяснимым при рассмотрении размера входных окон в поры цеолита: в первом случае это двенадцатичленные кольца, тогда как у цеолита ZSM-5 – десятичленные.

В работе [54] приводится сравнение цеолита со структурой ZSM-5 и морденита. Данные каталитических экспериментов свидетельствуют о том, что показатели процесса лучше при использовании последнего (конверсия бензола 20%, выход кумола 14%). Авторы также отмечают, что при использовании морденита селективность образования диизопропилбензолов достигает 21%, в то время как при использовании ZSM-5 они не образуются, однако в качестве побочного продукта процесса присутствует большое количество н-пропилбензола (до 36%).

Наряду с алюмосиликатами для реакции алкилирования бензола изопропанолом также используются силикоалюмофосфаты. Так, в работе [66] в качестве катализатора данного процесса сравниваются цеолит бета с отношением $Si/Al=15$ и силикоалюмофосфат со структурой SAPO-5 с различным содержанием кремния. У. Сридеви с соавторами отмечают, что при температуре 240°C при использовании SAPO с максимальным содержанием кремния селективность по кумолу и его выход сопоставимы с результатами, полученными при использовании цеолита бета. При

конверсии изопропанола более 90% селективность по кумолу составляла порядка 89-93% на данных образцах. Однако Рао с коллегами утверждают [66], что цеолит со структурой BEA имеет ряд недостатков в данном процессе. Среди них можно выделить образование тяжелых алкилбензолов из-за высокой кислотности данного типа цеолита. При использовании же силикоалюмофосфата SAPO-5 они не детектируются в продуктах реакции, но для достижения одинакового уровня конверсии при использовании цеолита бета требуются меньшие температуры (210 и 240°C соответственно), что может сыграть решающую роль при выборе алкилирующего компонента в бифункциональном катализаторе.

В [61] показано, что при использовании алюмофосфатов со структурой $AlPO_4-5$, модифицированных щелочноземельными металлами, лучшие результаты достигаются при использовании магнийсодержащего алюмофосфата по сравнению с Ca, Sr, Ba- $AlPO_4-5$, что связано с большей кислотностью первого. При 275 °C, атмосферном давлении, мольном отношении бензол : изопропанол 6:1 и массовой скорости подачи сырья $3,5 \text{ ч}^{-1}$ на магнийсодержащем образце авторам удалось достичь 100% конверсии изопропанола при 82 % селективности по кумолу.

В качестве катализаторов алкилирования бензола изопропанолом используют не только цеолиты, но и мезопористые молекулярные сита. Так, в [78] исследователи проводили процесс на алюмосиликате MCM-41 и MCM-41 со связующим, в качестве которого выступал $\gamma-Al_2O_3$. Однако лучшие показатели конверсии и селективности по кумолу на данном катализаторе уступают результатам при использовании цеолитов: конверсия изопропанола не превышала 30%, а селективность по кумолу – 73%.

2.3.1.2 Влияние отношения Si/Al

В ряде научных работ [55, 62, 65] исследовано влияние отношения Si/Al в катализаторе на протекание реакции алкилирования бензола изопропанолом.

Оказалось, что увеличение содержания кремния в цеолитах приводит к:

- уменьшению конверсии бензола [63, 65], но не влияет на конверсию изопропанола [55, 62, 65];
- уменьшению селективности образования кумола, однако способствует образованию диизопропилбензолов (ДИПБ) [55, 63];
- не влияет заметно на образование н-пропилбензола [55].

На рисунке 2.14 приведено изменение конверсии бензола и селективности образования продуктов реакции при использовании в качестве катализатора NCL-1 с различным отношением Si/Al [63]. Уменьшение конверсии бензола и возрастание количества образующихся ДИПБ связано с уменьшением количества кислотных центров в образцах при увеличении соотношения Si/Al. Поскольку скорость алкилирования кумола выше по сравнению со скоростью алкилирования бензола, а реакция трансалкилирования требует большей кислотности, с ростом Si/Al наблюдается уменьшение выхода кумола и увеличение выхода диизопропилбензолов. Кроме того, реакции деалкилирования и крекинга кумола также могут вносить вклад в уменьшение селективности по кумолу. Ввиду того, что в продуктах реакции не наблюдалось газов состава C_3 , исследователи предполагают, что пропилен, образующийся в ходе крекинга кумола может алкилировать изопропилбензол с образованием ДИПБ.

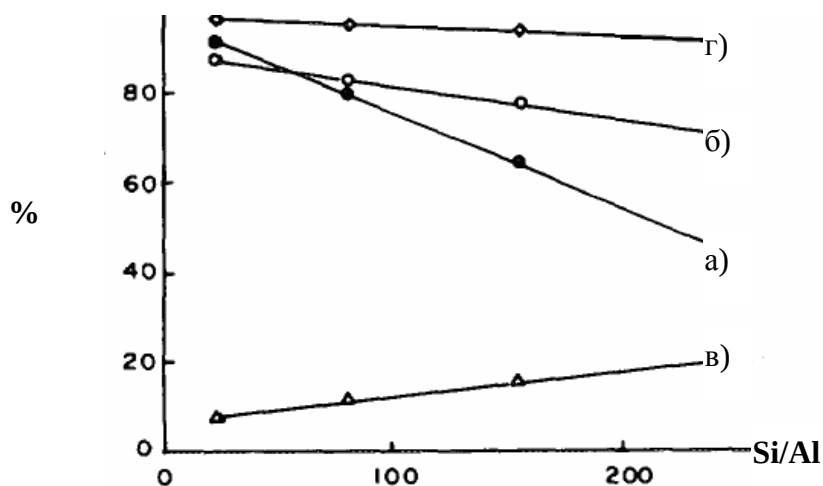


Рисунок 2.14 – Показатели процесса при использовании NCL-1 с разным отношением Si/Al при температуре 230°C , $n(\text{C}_6\text{H}_6):n(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})=6, 3,5 \text{ г/г}\cdot\text{ч}$ а) конверсия бензола, б) селективность по кумолу, в) селективность по ДИПБ, г) селективность по кумолу+ДИПБ [63]

2.3.1.3 Влияние температуры

Температура также оказывает значительное влияние на конверсию бензола и селективность образования продуктов [52-56, 61-63, 78].

С повышением температуры заметно увеличивается конверсия бензола [61, 63, 78], конверсия изопропанола изменяется в меньшей степени, возрастая обычно не более, чем на 15% [61].

На рисунке 2.15 приведены данные по конверсии реагентов на $\text{Mg}/\text{AlPO}_4\text{-5}$ в зависимости от температуры реакции [61].

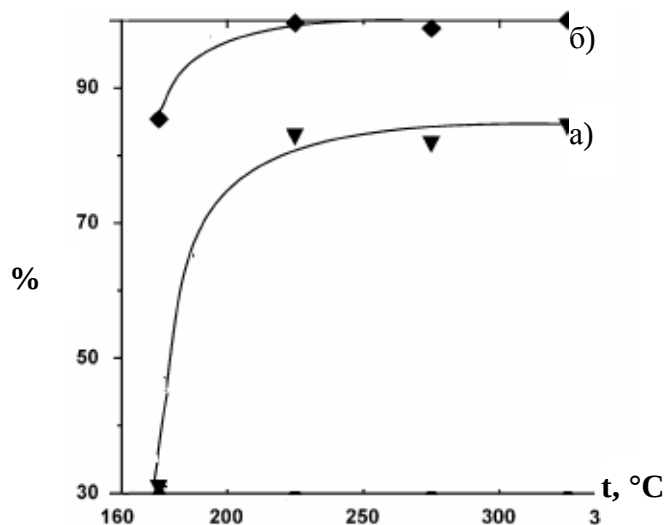


Рисунок 2.15 – Показатели процесса при использовании $\text{Mg}/\text{AlPO}_4\text{-5}$ при 1 атм, $n(\text{C}_6\text{H}_6):n(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})=6,3,5$ г/г·ч а) конверсия бензола, б) конверсия изопропанола [61]

Относительно селективности образования кумола в интервале 150-350°C данные в литературе расходятся: от увеличения селективности по кумолу или прохождения через максимум до уменьшения этого показателя при увеличении температуры в указанном температурном интервале.

Часть исследовательских групп приводит сведения о начальном увеличении селективности образования кумола с последующим выходом на плато при повышении температуры [52, 61, 63]. Данное наблюдение авторы [52] связывают с вкладом реакции трансалкилирования диизопропилбензолов до кумола при более высоких температурах.

Однако имеются сведения [53, 55] и о прохождении селективности образования кумола через максимум при температуре 210-220 °C (таблица 2.6). К. Чандвар с коллегами [62] приводят данные об уменьшении селективности образования кумола на ZSM-5 при повышении температуры от 230 до 360 °C. Так, согласно приведенным в статье данным, при 230 °C селективность образования изопропилбензола составляет 93%, а при температуре 360 °C только 22%. Авторы [54, 62] связывают уменьшение селективности по кумолу с ростом температуры с протеканием реакции диспропорционирования кумола с образованием толуола и этилбензола.

Таблица 2.6 – Влияние температуры на реакцию алкилирования бензола изопропанолом при использовании HBEA ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=26$), $n(\text{C}_6\text{H}_6):n(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})=8$, 4 г/г·ч [55]

Температура, °C	150	180	210	230	250	270
Конверсия изопропанола, %	99,8	99,8	100	99,9	99,9	100
Селективность по кумолу, %	78,9	87,7	93,6	91,7	85,9	83,2
Селективность по кумолу+ДИПБ, %	97,1	98,0	99,4	95,1	89,0	86,0

А Дж. Медина-Валтиерра и др. указывают на уменьшение селективности образования кумола во всем интервале исследованных температур (150-350 °C) от 80,3% до 48,4%. В качестве катализатора в данной работе использовали MCM-41/ Al_2O_3 [78]. Уменьшение селективности образования кумола исследователи связывают с образованием толуола и этилбензола из кумола.

2.3.1.4 Влияние времени контакта

В ряде работ [52, 53, 55, 62, 63, 78] также рассмотрено влияние времени контакта реагентов на алкилирование бензола изопропанолом. Авторы указывают на то, что при увеличении массовой скорости подачи сырья:

- конверсия бензола уменьшается;
- селективность образования кумола уменьшается;
- увеличивается количество диизопропилбензолов;
- суммарная селективность образования диизопропилбензолов и кумола сохраняется практически постоянной.

При использовании ZSM-5 [62] с увеличением времени контакта сырья с катализатором от 0,1 до 1 ч выход кумола уменьшается от 35 до 10 %, а выход н-пропилбензола, напротив, увеличивается на порядок (от 2 до 20 %). Такую зависимость ученые объясняют изомеризацией изопропилбензола в н-пропилбензол при больших временах контакта сырья с катализатором. Образование диизопропилбензолов не наблюдается ввиду пространственных ограничений, обусловленных узкими порами цеолита ZSM-5.

При изменении массовой скорости подачи сырья от 2 до 15 ч⁻¹ конверсия бензола уменьшается от 97,8 до 67,6 %, суммарная селективность по диизопропилбензолам и кумолу остается практически постоянной и сохраняется на уровне 97%, однако

селективность по кумолу при этом уменьшается на 24% (таблица 2.7). Высокая селективность по кумолу при низких значениях массовой скорости подачи сырья обусловлена увеличением времени контакта и, как следствие, возможностью протекания реакции трансалкилирования диизопропилбензола с бензолом с образованием кумола (см. п. 2.3.) [63]. Схожие закономерности получили и другие научные группы [55, 61].

Таблица 2.7 – Влияние массовой скорости подачи сырья на показатели процесса.

Условия экспериментов: NCL-1, 230°C, $n(C_6H_6):n(C_3H_7OH)=6$ моль [63]

	массовая скорость, г/г·ч			
	1,75	3,5	7,0	15
Конверсия бензола, % (от теоретической)	97,8	91,1	77,4	67,6
Конверсия изопропанола, %	100,0	100,0	95,0	90,0
Селективность, мас. %				
Алифатические углеводороды	0,1	0,6	1,4	2,4
Кумол	90,5	88,5	70,5	66,1
ДИПБ	6,0	8,5	25,9	29,4
Другие	3,4	2,4	2,2	2,1

2.3.1.5 Влияние соотношения реагентов

При исследовании влияния соотношения реагентов на каталитическую активность в процессе алкилирования бензола изопропанолом исследователи [52, 53, 55, 56, 61, 63, 67] пришли к выводу, что разбавление изопропанола бензолом приводит к росту конверсии изопропанола, способствует увеличению селективности образования кумола (рисунок 2.16), тогда как выход ДИПБ уменьшается. При этом суммарная селективность образования ДИПБ и кумола, как правило, остается постоянной, а конверсия изопропанола сохраняется на уровне 95-100% [55, 61, 63].

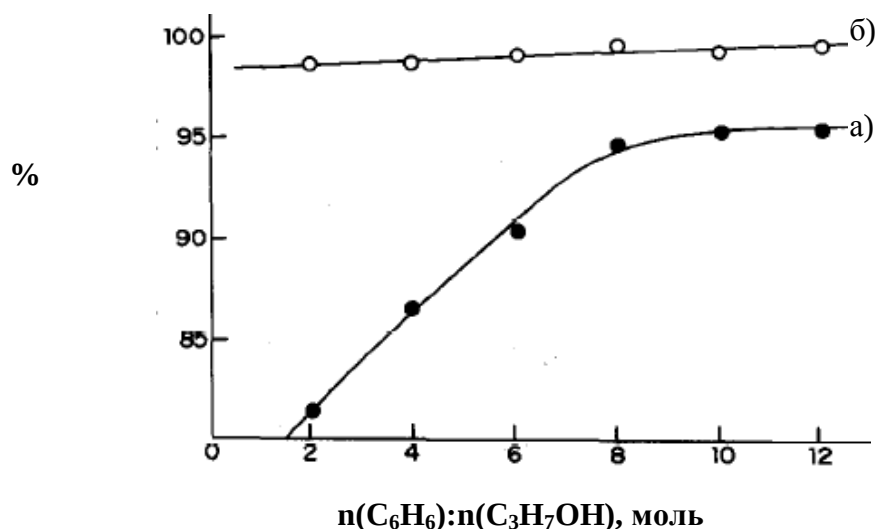


Рисунок 2.16 – Влияние соотношения реагентов. Условия экспериментов: НВЕА ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=26$), 210°C , 1 атм, 4 г/г·ч а) селективность по кумолу, б) селективность по кумолу + ДИПБ [55]

2.3.1.6 Механизм реакции на цеолитных катализаторах

Согласно [54] механизм реакции алкилирования бензола изопропанолом выглядит следующим образом (рисунок 2.17): протон взаимодействует с изопропанолом, инициируя начало реакции, при этом образуется изопропилкатион и вода. Карбокатион атакует молекулу бензола с образованием протонированного кумола. Образование изопропилбензола происходит в результате возврата протона на поверхность катализатора.

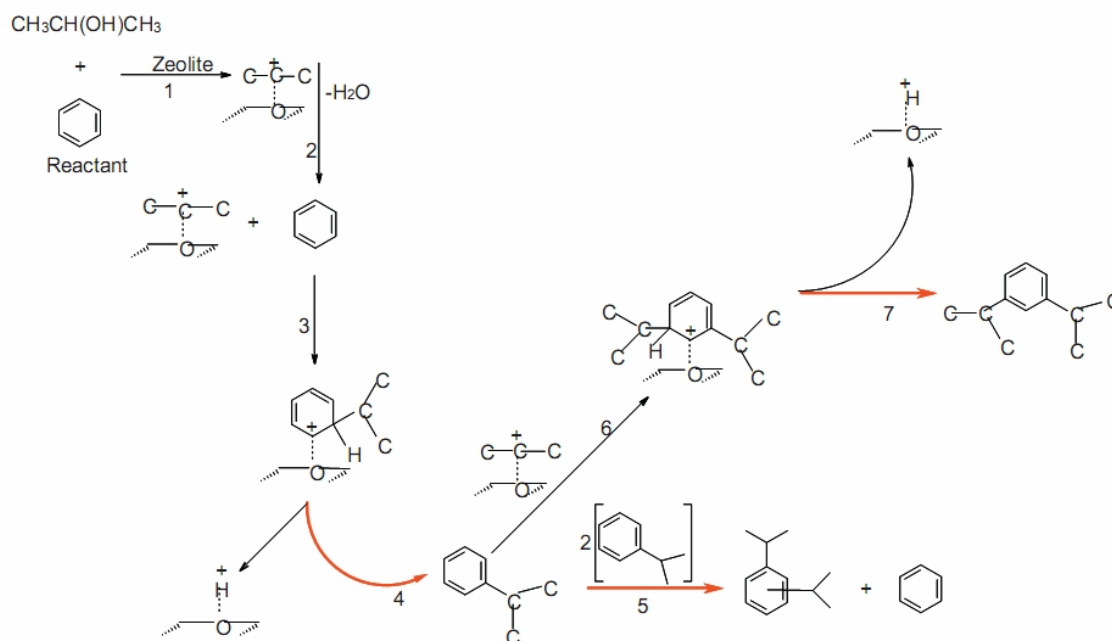


Рисунок 2.17 – Возможный механизм алкилирования бензола изопропанолом на цеолитных катализаторах [54]

2.3.2 Другие каталитические системы

Ряд авторов в качестве катализаторов алкилирования бензола изопропанолом предлагают использовать различные оксиды металлов и их смеси [59, 79, 80], а также гетерополиокислоты [58].

Среди оксидов металлов чаще всего используется сульфатированный оксид титана и/или циркония, который может быть модифицирован путем введения платины. При использовании сульфатированного оксида титана авторам [79] удалось достичь 70 % выхода кумола. В температурном интервале 150-250°C, мольном отношении бензола к спирту 2-12 наилучшие результаты получены при температуре 220°C и $n(C_6H_6):n(C_3H_7OH)=10$. Однако исследователи не приводят ни показатели селективности, ни конверсии реагирующих веществ, в связи с чем невозможно определить образуется ли только целевой продукт или смесь продуктов.

Промотированный платиной сульфатированный смешанный оксид алюминия и циркония был протестирован в качестве катализатора в работе [80]. При изучении условий предобработки катализатора лучшие результаты получены при его предобработке сначала в токе азота при 400°C, а затем в токе водорода при 350°C. В этом случае при температуре реакции 210°C, массовой скорости подачи сырья 3,65 ч⁻¹, 10-кратном разбавлении изопропанола бензолом конверсия бензола составила 9,3% при 93,4% селективности по кумолу.

В [59] испытывали сульфатированный смешанный оксид титана и циркония при температуре 150-230°C, массовой скорости подачи сырья 1-10 ч⁻¹, мольном отношении бензола к изопропанолу 4,25-14. Закономерности, характерные при использовании цеолитов, при варьировании каталитических параметров сохраняются и в данном случае. Стоит отметить, что при высокой конверсии изопропанола (100%) и начальной селективности по кумолу (97%) авторы наблюдают снижение конверсии бензола за 7 часов практически втрое, в то время как конверсия изопропанола при этом оставалась равной 100%.

Гетерополиокислоты, нанесенные на подложку, также используют для алкилирования бензола изопропиловым спиртом: в [58] в качестве катализатора использовали додецилфосфорновольфрамную кислоту (ДФК), нанесенную на глину К-10. Особенностью данной каталитической системы является то, что реакцию проводят при температурах, не превышающих 170°C, кроме того, катализатор показывает

высокую активность при массовой скорости подачи сырья более 30 ч^{-1} . К недостаткам данного катализатора можно отнести невысокую термостабильность и проблемы при регенерации катализатора.

Таким образом, исходя из литературных данных по процессу алкилирования бензола изопропанолом можно сказать, что наиболее распространенными гетерогенными катализаторами процесса получения кумола из бензола и изопропилового спирта являются широкопористые цеолиты, такие как цеолит бета, морденит, фожазит. Стоит отметить, что данный процесс обычно ведут в проточном реакторе при большом разбавлении изопропанола бензолом и температуре $150\text{-}300^\circ\text{C}$.

* * *

На основании обзора литературных данных можно сделать вывод, что в научно-исследовательской литературе (в периодической печати) практически отсутствуют данные о процессе одностадийного получения кумола гидроалкилированием бензола ацетоном, а также о катализаторах для осуществления данного процесса, отсутствуют систематические исследования реакции и закономерности ее протекания. Обзор литературных данных свидетельствует о том, что для осуществления процесса гидроалкилирования бензола ацетоном с целью получения кумола необходим бифункциональный катализатор, содержащий как гидрирующий, так и алкилирующий компоненты. В качестве гидрирующей составляющей бифункциональной каталитической системы целесообразно использовать металлы VIII группы Периодической системы Д.И. Менделеева и медь, а в качестве алкилирующего – цеолиты. Каталитические условия проведения процесса, такие как температура, давление, массовая скорость подачи сырья, состав реакционной смеси могут оказать значительное влияние на показатели процесса.

Целью данной работы было исследование реакции одностадийного восстановительного алкилирования бензола ацетоном, поиск бифункционального катализатора для осуществления этого процесса, изучение закономерностей превращения бензола с ацетоном на гидрирующем и алкилирующем компонентах катализатора, а также исследование влияния различных параметров проведения реакции на показатели процесса.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Исходные материалы и реагенты

В качестве алкилирующего компонента катализаторов были использованы коммерчески доступные цеолиты фирмы Zeolyst, основные характеристики которых приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Цеолиты, исследованные в работе

Тип цеолита	MOR		BEA	FAU (Y)	MFI
Маркировка	CBV 10A	CBV 21A	CP 814E	CBV 720	CBV 2314
Обозначение цеолита	MOR13	MOR20	BEA	FAU	MFI
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	13	20	25	30	23
Катион. форма	Na^+	NH_4^+	NH_4^+	H^+	NH_4^+

В работе были также использованы следующие реагенты:

- бензол C_6H_6 , осч;
- ацетон $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, осч;
- нитрат меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, чда;
- хромат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, чда;
- хлорид рутения RuCl_3 , чда;
- хлорид тетрааммиаката платины $\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\}\text{Cl}_2$, 98%;
- нитрат никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, чда;
- нитрат галлия $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, чда;
- нитрат цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, чда;
- нитрат серебра AgNO_3 , чда;
- 25% водный раствор аммиака NH_4OH ;
- силикагель марки КСКГ ($S_{\text{пов.}} 300 \text{ м}^2/\text{г}$, $D_{\text{пор}} 100\text{\AA}$) химического завода им. Карпова;
- оксид алюминия Al_2O_3 ($120 \text{ м}^2/\text{г}$, $D_{\text{пор}} 90^\circ\text{\AA}$) Редкинського катализаторного завода.

3.2 Приготовление катализаторов

3.2.1 Приготовление гидрирующих компонентов катализатора

3.2.1.1 Получение платино- и рутенийсодержащих образцов

Для получения катализаторов, содержащих платину или рутений, силикагель пропитывали по влагоемкости водным раствором $\{Pt(NH_3)_4\}Cl_2$ или горячим водным раствором $RuCl_3$ (из расчета 1 мас.%), оставляли на 20 часов во влажном виде, затем сушили на воздухе и в сушильном шкафу при 100 °С.

Окисление катализаторов, содержащих платину и рутений, заключалось в медленном подъеме температуры за 3 часа до 500°С и дальнейшем прокаливании при 450 °С в токе осушенного воздуха в течение 4 и 6 часов соответственно, а затем 30 минут при 450 °С в токе азота. Перед каталитическим экспериментом образцы восстанавливали в токе водорода при 250 °С. Полученные образцы обозначали как Pt/SiO₂ и Ru/SiO₂.

3.2.1.2 Получение никельсодержащих образцов

Для получения катализаторов, содержащих никель, силикагель пропитывали по влагоемкости водным раствором $Ni(NO_3)_2$ (из расчета 7 мас.%), оставляли на 20 часов во влажном виде, затем сушили на воздухе и в сушильном шкафу при 100 °С. Окисление катализаторов, содержащих никель, проводили при температуре 450 °С в токе воздуха в течение 4 часов. Далее образцы восстанавливали в токе водорода при 370 °С в течение 4 часов. Полученные образцы обозначали как Ni/SiO₂.

3.2.1.3 Получение медьсодержащих образцов

Для приготовления медьсодержащего гидрирующего компонента катализатора использовали силикагель или оксид алюминия фракции 0,5-1 мм. Подложку пропитывали по влагоемкости водным раствором $Cu(NO_3)_2$ из расчёта 2,0-50 мас.% металла в образце, оставляли на сутки во влажном виде, затем помещали в сушильный шкаф при 100 °С на 3 часа. Далее образец окисляли в токе воздуха при 450 °С в течение 4 часов. Восстановление гидрирующего компонента проводили при 250 °С в течение 4 часов. Полученные таким образом гидрирующие компоненты называли xCu/П, где П – подложка (SiO₂ или Al₂O₃), а x- массовое содержание металла в образце

3.2.1.4 Получение биметаллических медьсодержащих образцов

Для приготовления биметаллических медьсодержащих катализаторов использовали силикагель фракции 0,5-1 мм. Подложку пропитывали по влагоемкости

водным раствором, содержащим одновременно две соли: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и нитрат металла-модификатора ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ или AgNO_3) из расчета 6 мас.% Cu и 1 мас. % металла-модификатора. Образцы оставляли во влажном виде на сутки, затем помещали в сушильный шкаф на 100 °C на 3 часа, после чего окисляли в токе воздуха при 400 °C 4 часа. Перед каталитическими экспериментами образцы восстанавливали в токе водорода при 250 °C в течение 4 часов. Полученные образцы обозначали как Me/Cu/SiO₂, где Me – металл-модификатор (Ga, Ag или Zn).

3.2.1.5 Синтез хромита меди

Синтез хромита меди осуществляли по модифицированному методу Адкинса [45]. В 100 мл дистиллированной воды постепенно одновременно вливали горячие растворы 16,1 г нитрата меди в 50 мл воды и 7,6 г хромата аммония в 50 мл воды, после чего вводили раствор аммиака. Полученную суспензию оставляли перемешиваться при 70 °C в течение 20 минут. В ходе реакции выпадал осадок кирпичного цвета, раствор оставляли на ночь. После этого полученный осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера и отмывали дистиллированной водой до прозрачного цвета фильтрата. Осадок высушивали в сушильном шкафу при 100 °C в течение 15 часов, а потом прокаливали при 550 °C в течение 3 часов. Полученный образец обозначали как $\text{CuCr}_2\text{O}_4 \cdot \text{CuO}$. Перед каталитическим экспериментом образец восстанавливали в токе водорода при 250 °C в течение 4 часов.

3.2.2 Получение алкилирующего компонента катализатора

Цеолитные компоненты катализаторов были использованы в H-форме. В случае, если коммерчески доступный цеолит имел Na-форму, сначала проводили 5-ти кратный ионный обмен с целью получения NH_4 -формы с последующим разложением до H-формы. Ионный обмен заключался в перемешивании образца в 0,1 М растворе NH_4NO_3 (из расчета 10 мл на 1 г цеолита) в течение 3 часов при 80 °C. После этого суспензию охлаждали, фильтровали, промывали дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу при 80°C. После сушки процедуру повторяли еще 4 раза. Для получения H-формы цеолита из NH_4 -формы образцы прокаливали при 550°C в течение 6 часов в токе осушенного воздуха.

3.2.3 Приготовление бифункционального катализатора. Способы взаимного расположения гидрирующего и алкилирующего компонентов

3.2.3.1 Катализатор с послойным расположением гидрирующего и алкилирующего компонентов

Для получения катализатора с послойным расположением гидрирующего и алкилирующего компонентов 30 мас.% гидрирующего компонента и 70 мас.% цеолита в виде фракции 0.5-1 мм помещали в реактор последовательными слоями, причем первым по ходу сырья располагали гидрирующий компонент. Такой бифункциональный катализатор обозначали как гидрирующий компонент – алкилирующий компонент, например, Cu/SiO₂ – MOR.

3.2.3.2 Катализатор, полученный механическим смешением гидрирующего и алкилирующего компонентов

Для получения бифункционального катализатора путем механического смешения гидрирующего и алкилирующего компонентов 30 мас.% гидрирующего компонента и 70 мас.% цеолита смешивали в ступке до равномерной окраски, затем прессовали в таблетки и дроблением отбирали фракцию 0.5-1 мм. Полученный катализатор вносили в реактор одним слоем. Такой бифункциональный катализатор обозначали как гидрирующий компонент + алкилирующий компонент, например, Cu/SiO₂+MOR.

3.2.3.3 Катализатор, в котором гидрирующий металл введен методом ионного обмена

Для введения меди в катионные позиции морденита (CBV10A) в NH₄⁺ форме (полученного по методике, описанной в пункте 3.2.2, но без окисления в токе воздуха) проводили ионный обмен в 0.1 М растворе Cu(CH₃COO)₂ (из расчета 50 мл на 1 г цеолита) в течение 3 часов при 80 °С. После этого суспензию охлаждали, фильтровали, промывали дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу при 80 °С. Полученный образец прокаливали в токе воздуха при 550 °С 5 часов. Катализатор, полученный таким образом, обозначали как Cu/MOR. Перед каталитическим экспериментом образец восстанавливали в токе водорода при 470 °С в течение 4 часов.

3.3 Характеристика катализаторов

3.3.1 Химический анализ

Для определения химического состава образцов их переводили в раствор следующим образом: навеску образца в платиновой чашке несколько раз обрабатывали концентрированными H_2SO_4 и HF с последующим упариванием до полного удаления SiO_2 , остаток после упаривания растворяли в 1М растворе HCl . В полученном солянокислом растворе определяли содержание Al (с использованием атомно-адсорбционного спектрофотометра ААС-3). Содержание H_2O в образце определяли по потере массы при прокаливании образца при $800^\circ C$. Содержание SiO_2 рассчитывали по остатку:

$$w(SiO_2) = 1 - w(Al_2O_3) - w(H_2O).$$

Для определения содержания металла в гидрирующих компонентах проводили минерализацию в смеси неорганических кислот, после чего содержание металла определяли с использованием атомно-адсорбционной спектрофотометрии.

3.3.2 Низкотемпературная адсорбция азота

Исследование характеристик пористой структуры цеолитов проводили на автоматическом сорбтометре ASAP 2000 фирмы Micrometrics. Предварительно все образцы были вакуумированы при температуре $350^\circ C$ до 10^{-3} Па. Адсорбцию проводили при 77 К. Изотермы регистрировали в виде зависимостей: $V_{адс.г.} (см^3/г) = f(p/p_0)$; объем пор определяли как $V_{пор} = V_{адс} / 646,9$, где 646,9 – отношение молярного объемов газообразного и жидкого азота ($V_{ж} = 34,65$ мл/моль, $V_{г} = 22414$ мл/моль).

Общий адсорбционный объем ($V_{общ}$) пор измеряли в точке $p/p_0 = 0,945$ из адсорбционной ветви изотермы. Для определения объема микропор (V_{micro}) использовали t-метод де Бура и Липпенса [81].

3.3.3 Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия

Электронно-микроскопические изображения образцов получали на сканирующем электронном микроскопе CAMSCAN и просвечивающем электронном микроскопе JEOL 2010 с использованием электронного пучка 200 кэВ.

3.3.4 Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ

Термогравиметрический и дифференциально-термический анализы осуществляли на приборе SDT Q600 фирмы TA Instruments. Навеску исследуемого материала массой около 20 мг подвергали прокаливанию в токе воздуха со скоростью подъема температуры, равной 10°/мин. При этом в автоматическом режиме фиксировали изменение массы образца, а также создаваемый им тепловой поток.

3.3.5 Термопрограммированная десорбция аммиака (ТПД NH₃)

3.3.5.1 ТПД NH₃ цеолитов

Термопрограммируемую десорбцию аммиака проводили на сорбционном анализаторе УСГА-101 фирмы «Унисит». Перед адсорбцией аммиака образцы прокаливали *in situ* в токе осушенного воздуха при 400°C в течение 1 часа, а затем охлаждали до комнатной температуры в токе азота. Насыщение проводили в токе аммиака, разбавленного гелием (1:1) при комнатной температуре в течение 30 минут. Удаление физически адсорбированного аммиака проводили при 100°C в токе гелия в течение 1 часа. Снятие кривой десорбции аммиака проводили в температурном интервале 25-700°C в токе гелия при скорости подъема температуры 7 °/мин.

3.3.5.2 ТПД NH₃ хромита меди

Исследуемый образец фракции 0,5-0,25 мм массой около 0,2 г (навеску брали с точностью $5 \cdot 10^{-4}$ г) помещали в кварцевый реактор между слоями кварца фракции 0,5-1 мм. Образец нагревали в токе водорода до 300°C за 1ч, затем выдерживали при температуре 300°C в течение 1,5 ч в токе водорода. Насыщение проводили в токе осушенного аммиака, разбавленного азотом (1:1) в течение 30 минут (30 мл/мин) при комнатной температуре. Удаление физически адсорбированного аммиака проводили при 50°C в токе сухого гелия в течение 15 мин, затем образец охлаждали до комнатной температуры, и реактор присоединялся к катарометру. Для получения кривой ТПД производили линейный подъём температуры со скоростью около 8°/мин до 700 °С. Сигналы от катарометра и от датчика температуры регистрировали параллельно через многоканальный АЦП с помощью программы ESOCHROM.

3.3.6 Термопрограммированное восстановление водородом (ТПВ H₂)

Температурнопрограммированное восстановление водородом (ТПВ H₂) проводили на сорбционном анализаторе УСГА-101 фирмы «Унисит». Перед адсорбцией водорода образцы прокаливали *in situ* в токе аргона при 400 °С в течение 1 часа и охлаждали до комнатной температуры. После чего образец нагревали в токе газа, содержащего водород (5 об.% H₂ в Ar, 30 мл/мин) со скоростью 8 °/мин до 600 °С.

3.3.7 Рентгенофазовый анализ

Для рентгенофазового анализа образцы в виде порошков наносили на приборное стекло и фиксировали лаком, который не имеет собственных структурных отражений. Рентгеновские дифрактограммы получали на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с графитовым монохроматором на дифрагированном пучке. Измерения проводили на CuK α излучении в режиме пошагового сканирования с шагом $2\theta=0.1^\circ$. Время экспозиции на одну точку – 3 сек.

Обработку дифрактограмм проводили с использованием программ PHAN и PHAN% [82] для качественного и количественного рентгенофазового анализ. Программы работают с банком данных, содержащим более 110 тыс. карточек в формате картотеки JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

3.4 Каталитические эксперименты

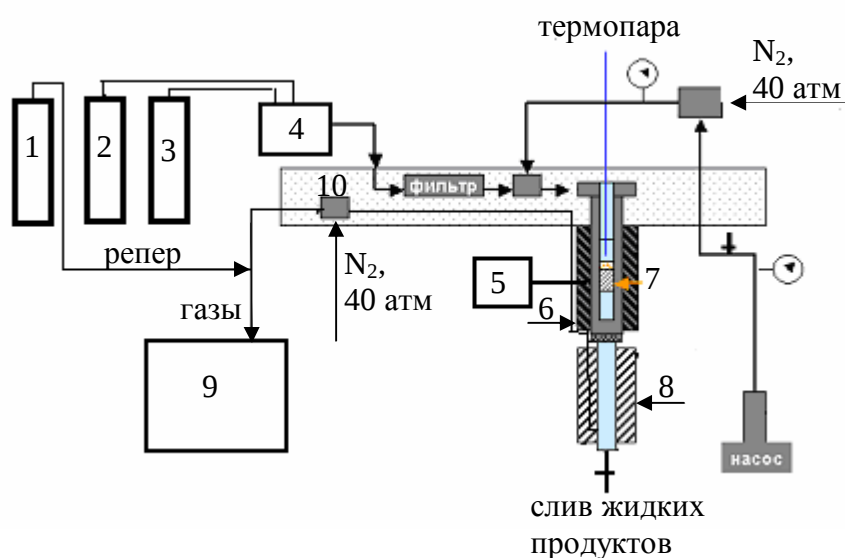
3.4.1 Каталитическая установка

Схема и внешний вид проточной каталитической установки для проведения реакции при повышенном давлении приведены на рисунке 3.1. Установка включает реактор из нержавеющей стали, печь с терморегулятором, пневмосистему задания давления, насос для подачи жидкого сырья, систему подачи и измерения расхода газов. Установка пригодна для исследования реакций как в жидкофазном, так и газо-жидкофазном процессах при давлении до 5 МПа, температуре до 550°C, линейных скоростях подачи сырья 0,2-50 мл/час.

Установка состоит из следующих основных частей:

1. баллон с метаном;
2. баллон с азотом;
3. баллон с водородом;
4. регулятор расхода газов;
5. электронный программируемый регулятор температуры;
6. печь;
7. трубчатый стальной реактор со слоем катализатора;
8. сепаратор для отделения жидких продуктов реакции;
9. хроматограф с on-line вколом газов;
10. регулирующие мембраны.

а)



б)

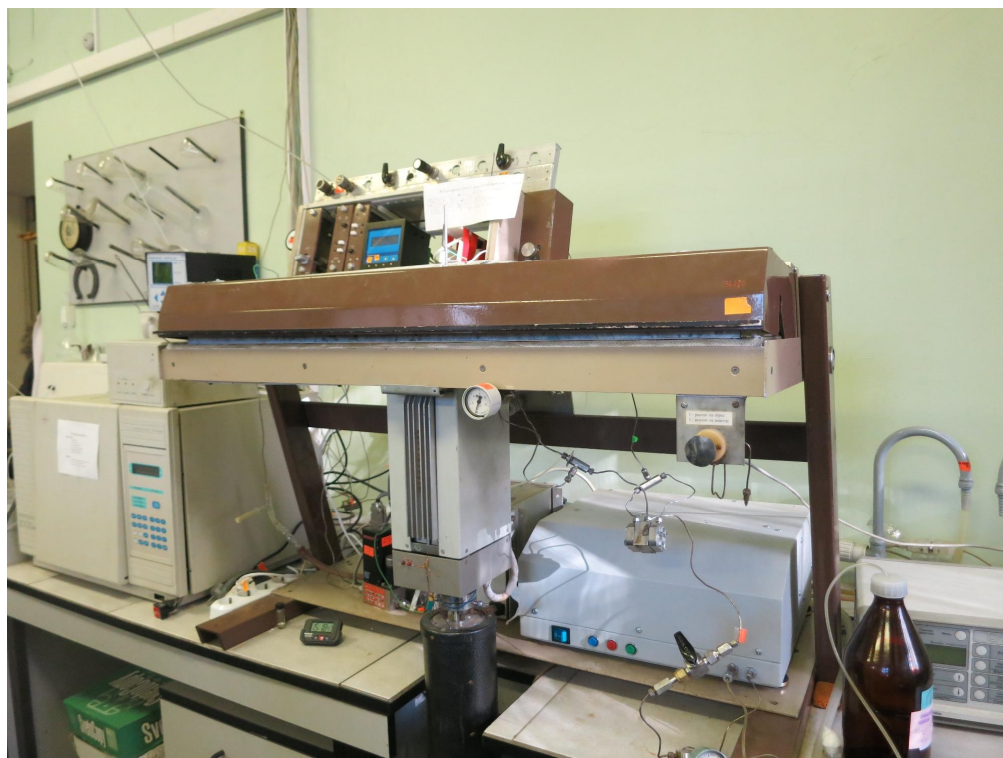


Рисунок 3.1 – Схема (а) и внешний вид (б) проточной каталитической установки для проведения реакции

3.4.2 Проведение каталитического эксперимента

Каталитические эксперименты проводили в проточной установке при давлении 0,1-3 МПа, в интервале температур 100-230°C, массовой скорости подачи сырья 0,5-15 $\Gamma_{\text{сырья}}/\Gamma_{\text{катализатора}} \cdot \text{ч}$, в токе азота (15 мл/мин) и водорода, соотношении бензол:ацетон 0-9 моль, мольное отношение водорода к сырью было близко к 1, в качестве репера подавали метан со скоростью 2,1 мл/мин.

В начале эксперимента навеску катализатора (фракцией 0,5 – 1 мм) загружали в реактор. Реактор с катализатором помещали в печь, её температуру поддерживали постоянной с точностью $\pm 1^\circ$ с помощью регулятора температуры. Температуру реакционной зоны контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары, размещённой в слое катализатора. Через регулятор расхода газов в системе создавали необходимое давление, перед началом каждого эксперимента систему проверяли на герметичность. Сырьё подавали в реактор с помощью поршневого насоса.

До подачи реакционного сырья все катализаторы проходили предобработку. Температуру в реакторе поднимали до 350 °C за 40 минут в токе азота (30 мл/мин), выдерживали при 350 °C в токе азота 20 минут, после чего температуру снижали до

температуры реакции и пускали ток водорода (15 мл/мин). Спустя 15 минут пускали реакционное сырье и изменяли поток водорода до требуемого.

Сбор продуктов реакции начинали, как правило, через полтора часа после начала подачи сырья. Жидкие продукты реакции конденсировали с помощью сепаратора, жидкие пробы отбирали каждые 30-60 минут. Газовые продукты реакции анализировали в режиме on-line с помощью хроматографа. Опыт вели в течение 6-12 часов. Точность эксперимента составляла 5 отн. %.

3.4.3 Хроматографический анализ продуктов

Продукты реакции анализировали на жидкостном хроматографе Кристалл-2000М фирмы «Хроматэк Аналитик» с пламенно-ионизационным детектором, с использованием кварцевой капиллярной колонки с нанесенной фазой SE-30 (30 м). В качестве газа-носителя использовали азот. Анализ проводили в следующем температурном режиме: 3 минуты при 40 °С, а затем подъем со скоростью 10 °/мин от 40 до 200 °С, 20 минут при 200 °С. Запись и обработку хроматограмм проводили при помощи программно-аппаратного комплекса «Хроматэк Аналитик». Продукты реакции идентифицировали путём сопоставления их времён удерживания со временами удерживания эталонных веществ в одинаковых условиях, по увеличению интенсивности соответствующего пика при добавлении эталонного вещества в смесь продуктов реакции, а также хромато-масс-спектрометрически. Во всех исследованиях относительная ошибка хроматографического анализа составляла не более 3%.

Молекулярные массы продуктов реакции определяли на хромато-масс-спектрометре Thermo DSQ-II, совмещенном с газовым хроматографом Trace GC с кварцевой капиллярной колонкой с нанесенной неполярной фазой «DB-5» длиной 15 м. Запись и обработку хроматограмм проводили при помощи программно-аппаратного комплекса фирмы Hewlett Packard.

3.4.4 Обработка экспериментальных данных

Поскольку в исходной смеси, как правило, присутствовал избыток бензола, то расчёт конверсии производили по алкилирующему агенту. Конверсию ацетона (в %) рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{\sum(S_i \cdot k_i \cdot \omega_i / M_i)}{(\sum(S_i \cdot k_i \cdot \omega_i / M_i) + S_{\text{ацетон}} \cdot k_{\text{ацетон}} / M_{\text{ацетон}})} \cdot 100, \quad (3.1)$$

где S_i – площадь хроматографического пика i -го продукта, образованного из ацетона,
 M_i – молекулярная масса i -го продукта,
 ω_i – коэффициент, позволяющий учесть количество молекул ацетона, вошедших в i -ый продукт,
 k_i – коэффициент соответствия между площадью пика и массовой долей продукта для пламенно-ионизационного детектора.

Конверсию бензола (в %) рассчитывали по формуле:

$$K_6 = \Sigma(S_j * k_j / M_j) / (\Sigma(S_j * k_j / M_j) + S_{\text{бензола}} / M_{\text{бензола}}) * 100, \quad (3.2)$$

где S_j – площадь хроматографического пика j -го продукта, образованного из бензола,
 M_j – молекулярная масса j -го продукта,
 k_j – коэффициент соответствия между площадью пика и массовой долей продукта для пламенно-ионизационного детектора.

В расчетах использовали коэффициенты, указанные в справочнике [83] или определенные путем хроматографического анализа эталонных смесей. Используемые коэффициенты указаны в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Параметры обработки хроматографических данных

Вещество	k_i^*	ω_i^{**}
Метан	1,23	
Пропан, пропилен	1,08	1
Бензол	1,0	
Ацетон	2,17	
Изопропанол	2,11	1
Диизопропиловый эфир	1,31	2
Уксусная кислота	4,62	0,66
Мезитилоксид (МО)	1,28	2
Метилизобутилкетон (МИБК)	1,28	2
Кумол	1,0	1
Диизопропилбензолы (ДИПБ)	1,0	2
Третбутилбензол (ТББ)	1,0	1,33
Алкилароматические молекулы состава C_8-C_{15}	1,0	0,33-3,0

* k_i – коэффициент соответствия между площадью пика и массовой долей продукта для пламенно-ионизационного детектора

** ω_i – коэффициент, учитывающий количество молекул ацетона, вошедших в i -ый продукт

Селективность образования из ацетона продукта i (мас.%) определяли как:

$$X_i = S_i \cdot k_i / \sum (S_i \cdot k_i) \cdot 100. \quad (3.3)$$

Выход i -го продукта реакции (мас.%) рассчитывали по формуле:

$$B_i = K \cdot X_i / 100. \quad (3.4)$$

Селективность образования изопропанола (мас.%) среди всех продуктов реакции:

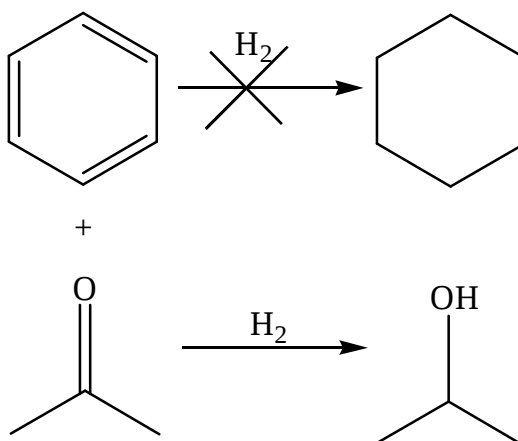
$$X_j = S_j \cdot k_j / \sum (S_j \cdot k_j) \cdot 100, \quad (3.5)$$

где продукты j включают продукты превращения не только ацетона, но и бензола.

4 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1 Выбор гидрирующего компонента катализатора

Для выбора гидрирующего компонента бифункционального катализатора необходимо было найти восстановитель, который бы гидрировал ацетон до изопропанола в присутствии бензола, не затрагивая при этом двойные углеродные связи в нем, что схематично изображено ниже:



В качестве гидрирующих компонентов были исследованы платина, рутений, никель, медь, нанесенные на SiO₂, а также хромит меди, выбранные на основании литературных данных.

4.1.1 Физико-химические свойства катализаторов гидрирования ацетона на основе различных металлов

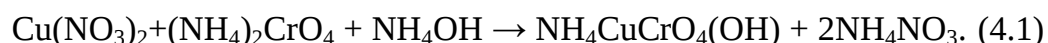
Основные физико-химические свойства гидрирующих компонентов катализатора представлены в таблице 4.1.

Содержание металла в образцах Pt/SiO₂ и Ru/SiO₂ составляло 1 мас. %, в то время как для металлов, менее активных в гидрировании, содержание металла было увеличено до 5-7 мас. % (образцы Cu/SiO₂ и Ni/SiO₂). Введение металла не приводит к существенному изменению площади поверхности образцов: в случае благородных металлов площадь поверхности изменяется менее, чем на 1% по сравнению с ее значением для подложки – SiO₂, в случае с образцами Cu/SiO₂ и Ni/SiO₂ – менее, чем на 9% (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Физико-химические свойства гидрирующих компонентов катализатора

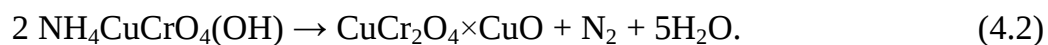
Образец	Содержани е металла, мас. %	$S_{\text{пов}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$a(\text{H}_2),$ ммоль/г	$\text{H}_2/\text{металл}$	
				Теоретич.	Эксперим.
SiO_2	0,0	300	-	-	-
Ru/SiO_2	1,0	280	0,38	2,0	3,9
Pt/SiO_2	0,9	290	0,01	2,0	0,2
Ni/SiO_2	6,8	270	2,66	1,0	2,3
Cu/SiO_2	5,4	270	0,86	1,0	1,0
$\text{CuCr}_2\text{O}_4 \cdot \text{CuO}$	40,8	13	8,04	1,0	1,2

У гидрирующего компонента, содержащего хромит меди, очень низкая площадь поверхности ($13 \text{ м}^2/\text{г}$), что характерно для кристаллического хромита меди [84]. Этот образец был синтезирован двухстадийным методом, описанным в экспериментальной части. В ходе первого этапа синтеза был получен красно-коричневый осадок основного хромата меди и аммония ($\text{NH}_4\text{CuCrO}_4(\text{OH})$). Уравнение реакции его получения может быть представлено следующим образом:



Фазовый состав промежуточного продукта был подтвержден методом рентгенофазового анализа (рисунок 4.1). Все рефлексы, за исключением одного, относятся к фазе $\text{NH}_4\text{CuCrO}_4(\text{OH})$. Рефлекс в области $2\theta \ 25^\circ$ можно отнести к координированной воде или гидроксо-группам, которые, вероятно, связаны в структуре данного хромата.

В ходе второго этапа синтеза полученный осадок разлагается с образованием смешанного хромита и оксида меди:



По данным рентгенофазового анализа (рисунок 4.2) полученный образец представляет собой смесь хромита меди и оксида меди, причем химический состав этой смеси соответствует практически эквимольному соотношению фаз хромита и оксида меди.

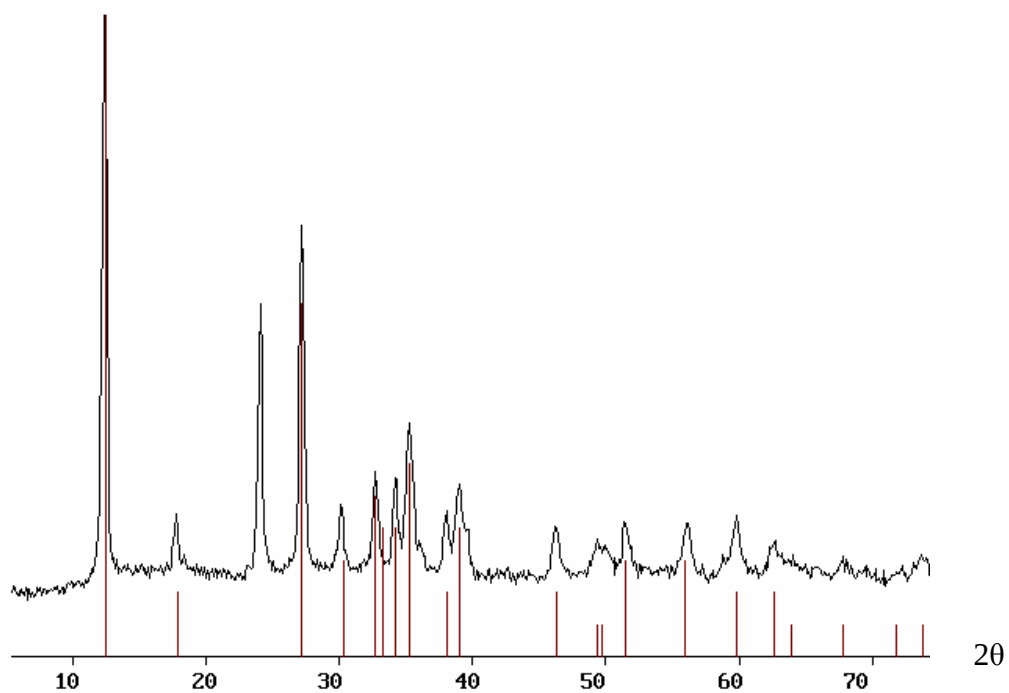


Рисунок 4.1 – Дифрактограмма осадка, полученного на 1 этапе синтеза, с наложенными рефлексами $\text{NH}_4\text{CuCrO}_4(\text{OH})$

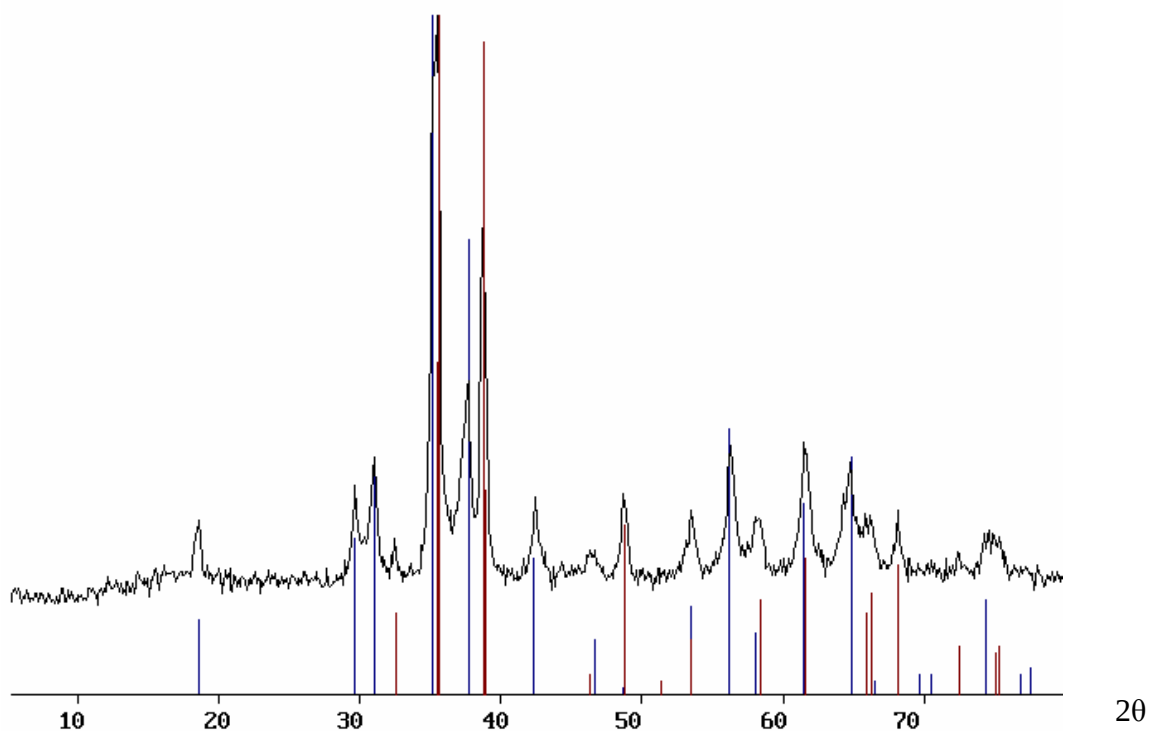


Рисунок 4.2 – Дифрактограмма образца $\text{CuCr}_2\text{O}_4 \cdot \text{CuO}$ с наложенными рефлексами CuCr_2O_4 (синие линии) и CuO (бордовые линии)

Полученные результаты были также подтверждены данными термогравиметрического и дифференциально-термического анализа (ТГА-ДТА). Потеря массы при прокаливании осадка, полученного в ходе реакции (4.1), близка к теоретически рассчитанной для разложения вещества $\text{NH}_4\text{CuCrO}_4(\text{OH})$: 23,7 и 27,5% соответственно (рисунок 4.3).

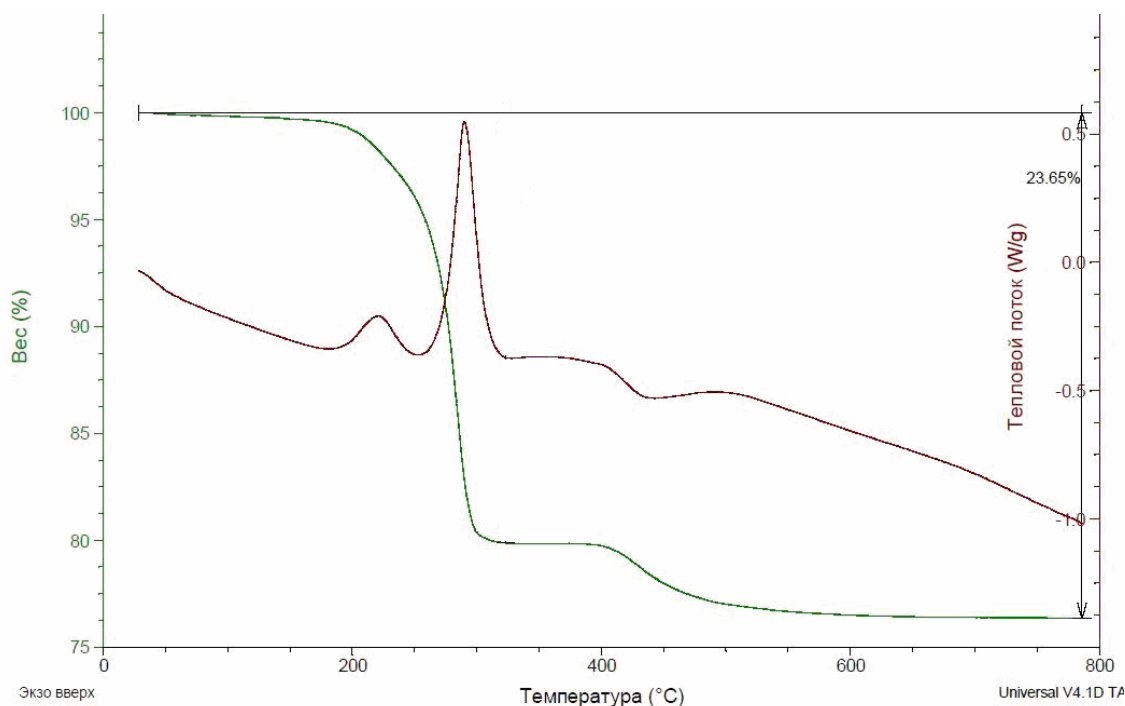


Рисунок 4.3 – Данные термогравиметрического и дифференциально-термического анализа осадка, полученного в ходе 1 стадии синтеза ($\text{NH}_4\text{CuCrO}_4(\text{OH})$)

Поскольку в литературе имеются данные о влиянии размера частиц хромита меди [6] на каталитическую активность в реакции восстановительного алкилирования бензола ацетоном, важно было оценить их размеры. Согласно данным СЭМ (рисунок 4.4) хромит меди представляет собой агломерированные частички шарообразной формы размером до 100-150 нм. По данным РФА размер кристаллитов хромита и оксида меди составлял 20 и 30 нм соответственно.

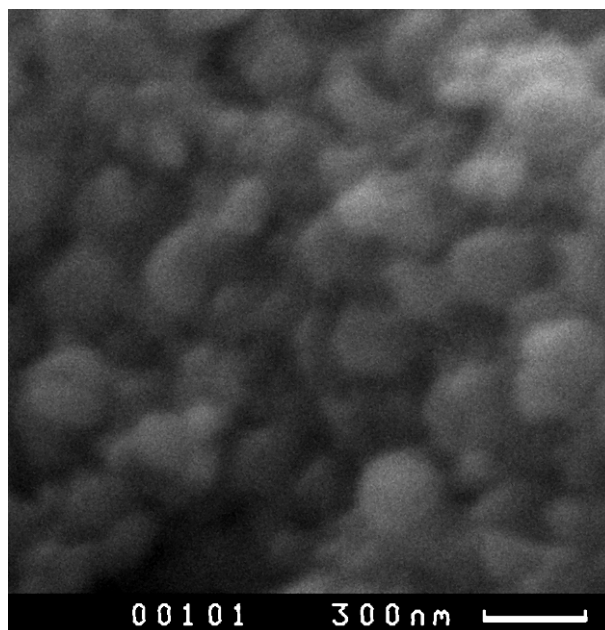


Рисунок 4.4 – Микроснимок хромита меди $\text{CuCr}_2\text{O}_4 \cdot \text{CuO}$

Окислительно-восстановительные свойства металлсодержащих катализаторов были изучены с помощью температурнопрограммированного восстановления водородом (ТПВ H_2) (рисунок 4.4, таблица 4.1).

Для большинства образцов наблюдается один пик на кривых ТПВ H_2 , который может быть отнесен к восстановлению соответствующего оксида до металла. На кривой восстановления образца Pt/SiO_2 наблюдается два широких пика очень низкой интенсивности, при этом количество водорода, пошедшее на восстановление образца гораздо меньше теоретически необходимого для восстановления оксида платины до металла (таблица 4.1). Данный факт может быть связан с частичным восстановлением PtO_2 при комнатной температуре в ходе ТПВ-анализа [85]. На кривой ТПВ H_2 для Ni/SiO_2 образца первый пик в области 400°C относится к восстановлению объемного оксида никеля. Второй пик при 600°C может быть связан с восстановлением частиц NiO , сильно связанных с SiO_2 [86], либо силикатоподобных структур, образующихся при взаимодействии NiO с SiO_2 [87].

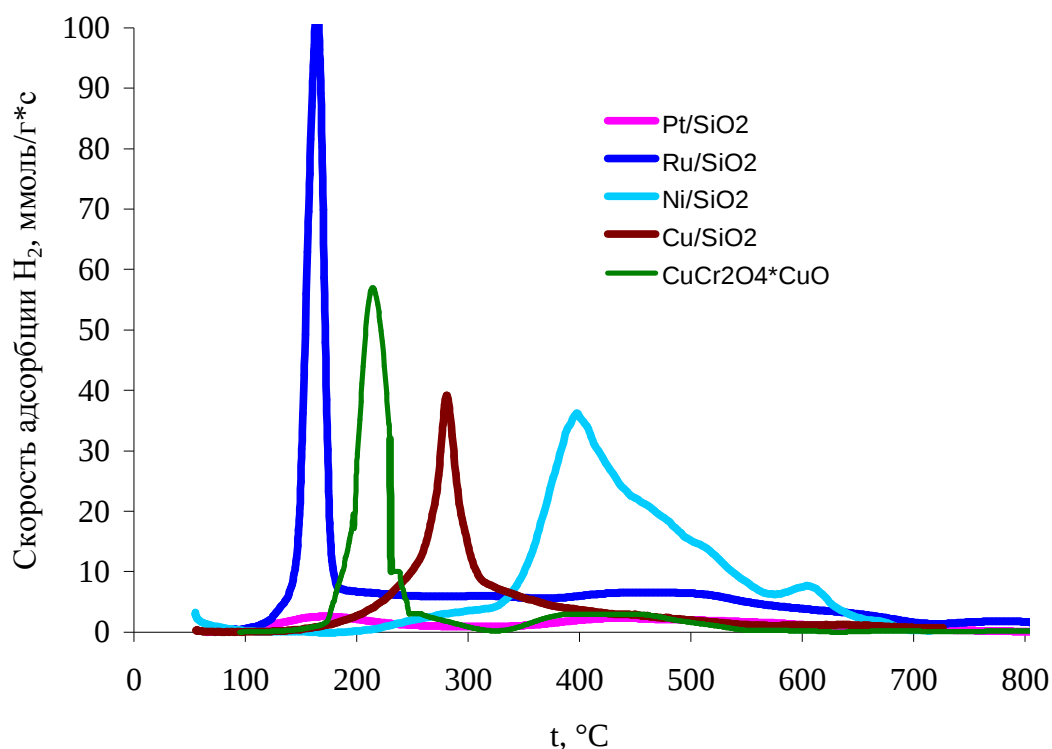
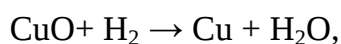


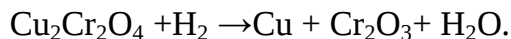
Рисунок 4.4 – Кривые ТПВ H_2 для гидрирующих компонентов катализатора, нормированные на 1 г металла

Количество водорода, поглощенное при ТПВ H_2 медьсодержащим образцом Cu/SiO_2 , находится в хорошем согласии с теоретически рассчитанным значением (таблица 4.1), в то время как для образцов Ru/SiO_2 и Ni/SiO_2 его количество превосходит необходимое для восстановления соответствующих оксидов RuO_2 и NiO . Полученные результаты могут быть объяснены существованием на поверхности частичек рутения металла в состоянии Ru^{6+} , как это предположил Брин с коллегами [88], либо образованием в ходе окислительной обработки оксида металла в высокой степени окисления RuO_4 . В случае Ni/SiO_2 избыточное поглощение H_2 может быть связано с окклюзией водорода восстановленным никелем.

Для образца, содержащего хромит меди, наблюдается два пика на кривой ТПВ H_2 (рисунок 4.4). Авторы [89] полагают, что пик в области 200 °С относится к восстановлению оксида меди (как чистого, так и координированного с оксидом хрома) до металлической меди:



а пики в районе 400 °С – двухстадийному восстановлению хромита меди по реакциям:



Причем восстановления оксида хрома в температурном интервале до 800 °С не происходит.

Таким образом по способности восстанавливаться исследованные образцы располагаются следующий ряд $\text{Ni/SiO}_2 < \text{Cu/SiO}_2 < \text{CuCr}_2\text{O}_4 \cdot \text{CuO} < \text{Ru/SiO}_2 < \text{Pt/SiO}_2$. Однако все прекурсоры данных гидрирующих компонентов восстанавливаются до металлов при температуре до 400 °С. На основании данных ТПВ H_2 были выбраны температуры восстановления металлсодержащих образцов для приготовления катализаторов.

4.1.2 Гидрирование ацетона в присутствии бензола на металлсодержащих катализаторах

Каталитические свойства Ru/SiO_2 , Pt/SiO_2 , Ni/SiO_2 , Cu/SiO_2 и $\text{CuCr}_2\text{O}_4 \cdot \text{CuO}$ были исследованы в реакции гидрирования смеси бензола с ацетоном при 170 °С, 0,1 МПа, скорости подачи сырья 4 г/г·ч, мольном соотношении $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}:\text{C}_6\text{H}_6 = 1:4$. Результаты каталитических экспериментов представлены в таблице 4.2. Стоит отметить, что все катализаторы работали стабильно в течение времени проведения эксперимента.

Основные продукты реакции при использовании данных каталитических систем можно разделить на три группы:

- продукты гидрирования бензола: циклогексен и циклогексан;
- продукты гидрирования ацетона: изопропанол и пропилен;
- продукты конденсации ацетона: метилизобутилкетон (МИБК) и метилизобутилкарбинол (МИБС).

Все гидрирующие компоненты оказались активны в реакции гидрирования смеси бензола и ацетона, исключением являлся Ru/SiO_2 , который практически не гидрировал ни один из субстратов в данных условиях. Низкая активность рутенийсодержащего образца может быть объяснена исчезновением дефектов на поверхности рутения, которые проявляют каталитическую активность в реакции гидрирования, при обработке в токе водорода при повышенной температуре [88].

Pt/SiO_2 и Ni/SiO_2 оказались активны как в реакции гидрирования ацетона, так и в реакции гидрирования бензола, в то время как Cu -содержащие образцы селективно

гидрировали связь C=O в молекуле ацетона. Циклогексана и циклогексена не было обнаружено в продуктах реакции на медьсодержащих образцах, однако в катализате присутствовали продукты конденсации ацетона. Самую высокую селективность по изопропанолу (более 90%) в реакции гидрирования смеси бензола и ацетона показали катализаторы на основе меди (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Гидрирование смеси бензола и ацетона на различных металлсодержащих катализаторах при 170 °С, 0.1 МПа, массовой скорости подачи сырья $4 \cdot \text{ч}^{-1}$, мольном соотношении сырье/ $\text{H}_2 = 1/1.2$ и $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}/\text{C}_6\text{H}_6 = 1/4$

Гидрирующий компонент	Pt/SiO ₂	Ru/SiO ₂	Ni/SiO ₂	CuCr ₂ O ₄ ·CuO	Cu/SiO ₂
Конверсия, %					
Ацетона	24,7	0	36,4	38,9	47,4
Бензола	2,8	<0,1	7,2	0	0
Селективность по изопропанолу, мас. %	62,0	0	47,0	90,9	97,1
Селективность по продуктам превращения ацетона, мас. %					
Пропилен	0	0	0	0,7	0
Изопропанол	100	0	97,3	90,9	97,1
Метилизобутилкетон	0	0	2,1	5,3	2,1
Метилизобутилкарбинол	0	0	0,6	3,1	0,8

Среди медьсодержащих катализаторов наиболее активным оказался нанесенный образец по сравнению с CuCr₂O₄·CuO, что можно объяснить большей площадью поверхности первого (таблица 4.1), т.е. бóльшим количеством доступных активных центров металла. Селективность образования изопропанола среди продуктов превращения ацетона также выше на гидрирующем компоненте Cu/SiO₂ (97,1 %). Образование метилизобутилкетона и метилизобутилкарбинола на CuCr₂O₄·CuO может быть объяснено наличием небольшого количества кислотных центров (40 мкмоль/г), которые могут инициировать реакцию конденсации ацетона.

Поскольку наибольшую активность и селективность в гидрировании ацетона проявил Cu/SiO₂, то он был выбран как гидрирующий компонент для дальнейшего исследования.

4.1.3 Выбор металла-модификатора катализатора гидрирования ацетона

В связи с тем, что часто введение металла-модификатора оказывает положительное влияние на каталитическую активность [90-96] были приготовлены катализаторы на

основе образца Cu/SiO₂, содержащие помимо меди также один из металлов-модификаторов: галлий, серебро или цинк с содержанием 1 мас.%. Физико-химические характеристики полученных биметаллических систем представлены в таблице 4.3 и на рисунке 4.5.

Из данных низкотемпературной адсорбции азота (таблица 4.3) видно, что введение меди незначительно уменьшает площадь поверхности носителя и объем пор (на 7%), при этом дополнительный металл-модификатор вне зависимости от его природы не оказывает заметного влияния на текстурные характеристики гидрирующих компонентов.

Таблица 4.3 – Физико-химические свойства гидрирующих катализаторов, содержащих медь и металл-модификатор

образец	S _{пов.} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г
SiO ₂	300	0,73
Cu/SiO ₂	270	0,67
Zn/Cu/SiO ₂	270	0,67
Ag/Cu/SiO ₂	270	0,66
Ga/Cu/SiO ₂	270	0,67

На рисунке 4.5 приведены кривые термопрограммированного восстановления водородом биметаллических образцов.

Стоит отметить, что в отличие от остальных используемых для пропитки нитратов металлов, разложение нитрата серебра происходит согласно следующей реакции:



т.е. не до оксида металла, а до металла [97]. Однако мелкодисперсные частицы серебра, нанесенного на подложку, могут легко окисляться на воздухе с образованием оксида Ag₂O [98]. Это подтверждается и данными ТПВ H₂ для образца, содержащего серебро: на кривой ТПВ присутствует плечо с температурой максимума около 200 °С. Согласно литературным данным восстановление оксида серебра, нанесенного на силикагель, происходит именно при этой температуре [99]. Однако не совсем ясно появление высокотемпературного пика с температурой максимума при 350°С. Возможно, введение серебра способствует агрегации частиц меди, и высокотемпературный пик с максимумом около 370 °С соответствует восстановлению таких частиц.

Введение галлия и цинка в медьсодержащий образец приводит к появлению на кривых ТПВ H_2 для этих образцов двух пиков. Поскольку ZnO не реагирует с водородом, а Ga_2O_3 восстанавливается водородом при температуре около $700\text{ }^{\circ}C$ [97], то изменение кривых ТПВ H_2 для медьсодержащих образцов, модифицированных Ga и Zn, связано исключительно с изменением дисперсного состояния меди и/или взаимодействия с допирующим металлом, но не с восстановлением оксида цинка или галлия.

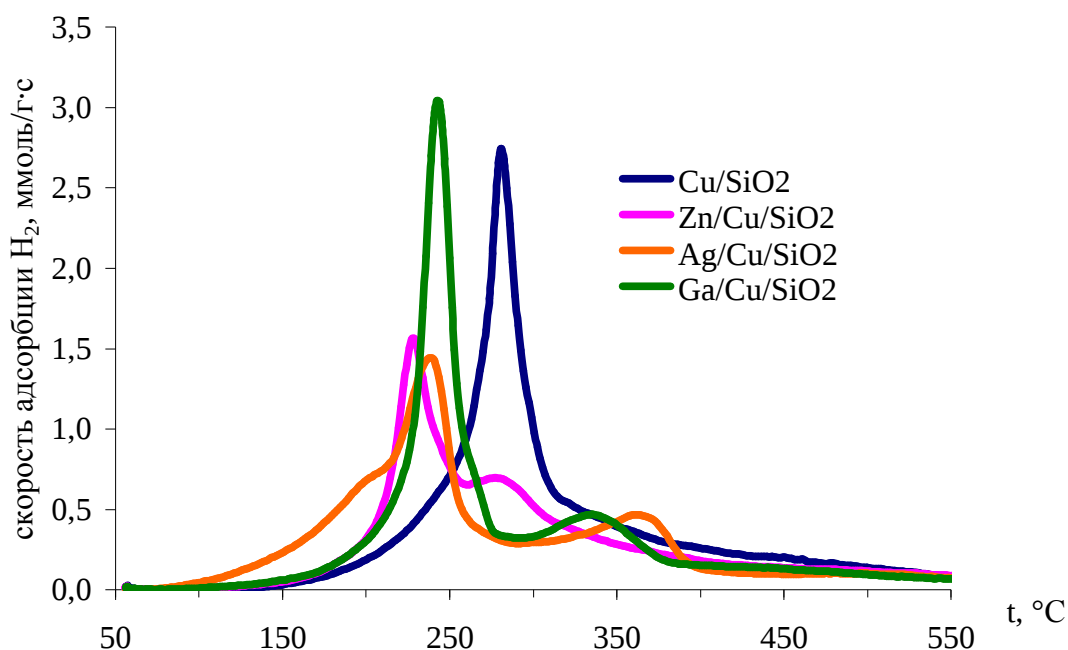


Рисунок 4.5 – Кривые ТПВ H_2 биметаллических образцов

Изучение гидрирующей способности полученных образцов (рисунок 4.6) в реакции гидрирования ацетона с бензолом показало, что каталитические свойства полученных систем очень схожи. На всех образцах не наблюдалось продуктов гидрирования бензола, а селективность по изопропанолу была выше 95%. Однако конверсия ацетона оказалась выше на немодифицированном образце, содержащем только медь.

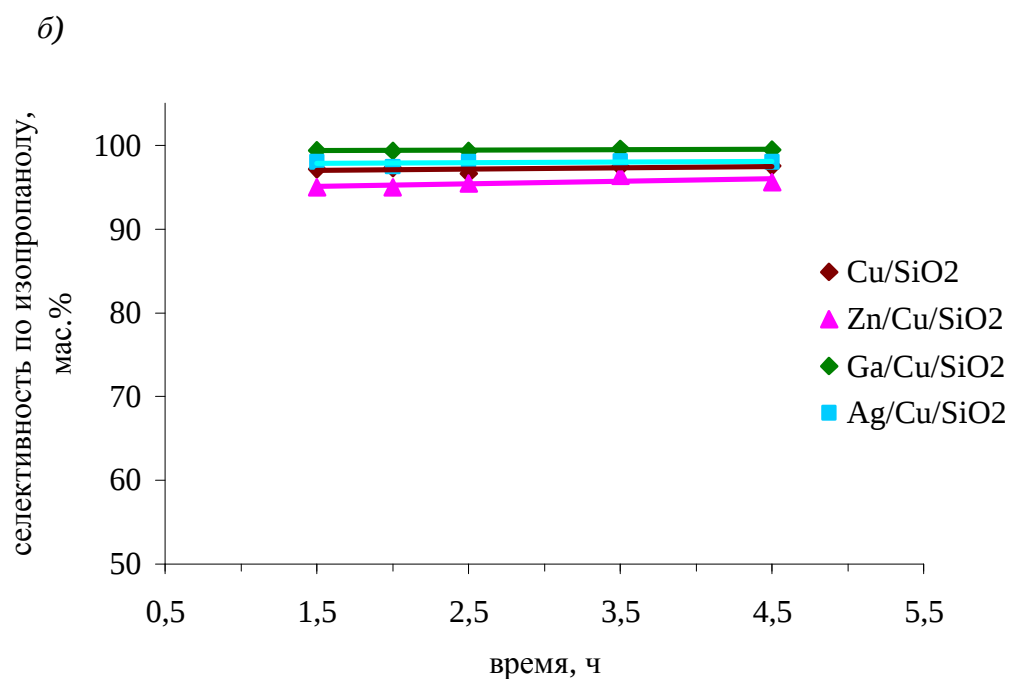
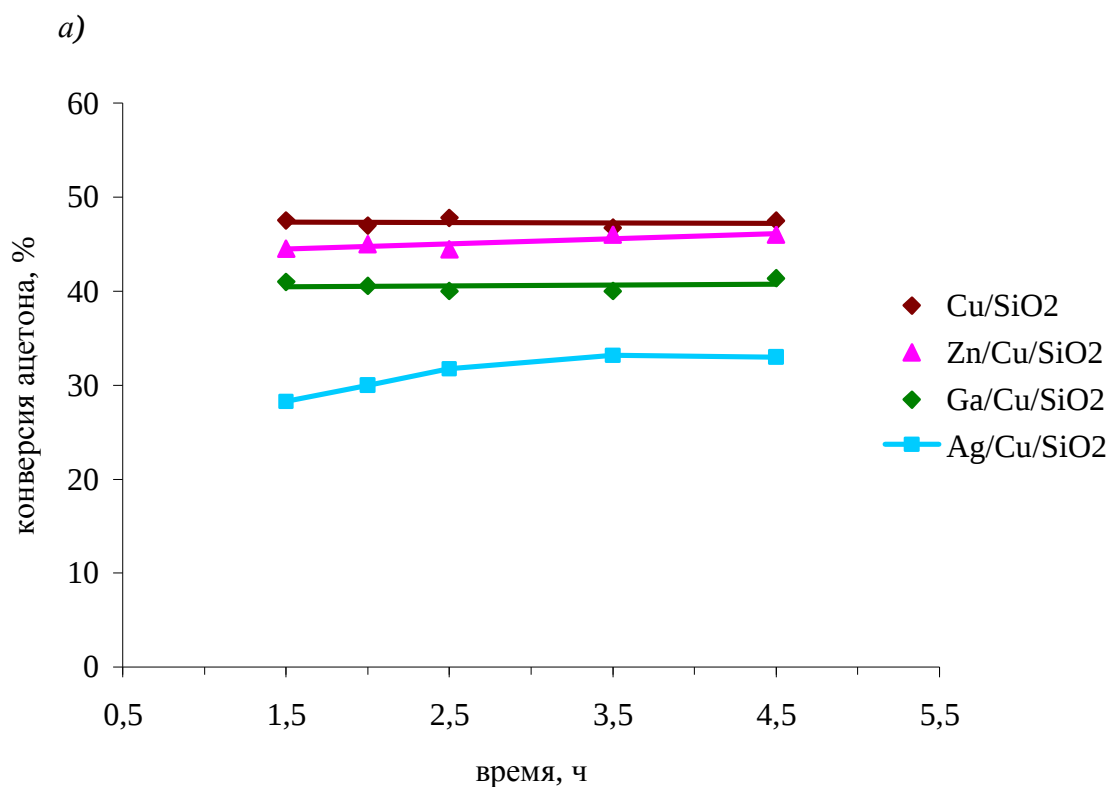


Рисунок 4.6 – Гидрирование смеси бензола и ацетона на биметаллических катализаторах при 170 °С, 0.1 МПа, массовой скорости подачи сырья $4 \cdot \text{ч}^{-1}$, мольном соотношении сырье/ $\text{H}_2 = 1/1.2$ и $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}/\text{C}_6\text{H}_6 = 1/4$ а) конверсия ацетона, б) селективность образования изопропанола

Для образцов, содержащих галлий и серебро, конверсия ацетона была заметно ниже по сравнению с немодифицированным образцом (на 6 и 15%, соответственно). Одной из возможных причин более низкой активности $\text{Ga}/\text{Cu}/\text{SiO}_2$ и $\text{Ag}/\text{Cu}/\text{SiO}_2$ по

сравнению с Cu/SiO_2 может быть присутствие в этих образцах крупных частиц меди, которые соответствуют высокотемпературному пику на кривых ТПВ H_2 (рисунок 4.5), что приводит к снижению поверхности активного компонента. Для образца, содержащего серебро, низкая активность может быть также связана с меньшей способностью гидрирования ацетона на сплаве Cu-Ag . О существовании сплава на основе меди и серебра, нанесенных на подложку, свидетельствуют данные ПЭМ высокого разрешения, приведенные в [91].

Таким образом, введение металлов-модификаторов в медьсодержащий образец не привело к улучшению показателей процесса гидрирования ацетона, поэтому в дальнейших экспериментах в качестве гидрирующего компонента использовался образец, содержащий только медь.

4.1.4 Влияние типа подложки на гидрирование ацетона

Медьсодержащие образцы с одинаковым содержанием металла (около 6 мас.%), нанесенные на силикагель ($300 \text{ м}^2/\text{г}$, диаметр пор $100 \text{ \AA}$) и оксид алюминия ($120 \text{ м}^2/\text{г}$, диаметр пор $90 \text{ \AA}$) были исследованы для того, чтобы оценить влияние типа подложки на показатели процесса гидрирования ацетона.

Физико-химические свойства образцов Cu/SiO_2 и $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ представлены на рисунке 4.7-4.8.

Из кривых ТПВ H_2 (рисунок 4.7) для данных образцов видно, что их окислительно-восстановительные свойства существенно отличаются друг от друга. На кривой для образца Cu/SiO_2 наблюдается один пик с температурой максимума при 280°C , в то время как в случае $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ – два достаточно хорошо разделенных пика с температурами максимумов 190°C и 250°C . В литературе встречаются два объяснения наличия двух пиков на кривых ТПВ для медьсодержащих образцов [100, 101]. Одна из гипотез связывает присутствие двух пиков с двухстадийным восстановлением оксида меди: 1) Cu (II) до Cu (I) , а затем 2) Cu (I) до Cu (0) [100]. Однако, двухстадийное восстановление подразумевает необходимость использования одинакового количества водорода на каждой из стадий, но этого не наблюдается в случае с образцом $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ (рисунок 4.7). Согласно второй точке зрения, два пика на кривой ТПВ соответствуют восстановлению частиц оксида меди разного размера [101]. Увеличение размера частиц приводит к сдвигу пика восстановления в область более высоких температур.

Взаимодействие оксида металла с подложкой также может приводить к смещению пика в область более высоких температур [102]. Таким образом, наличие двух пиков на кривой ТПВ для $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ может быть связано с восстановлением частиц разного размера. Размером частиц и взаимодействием металл-носитель можно также объяснить сдвиг пиков для $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в область более низких температур по сравнению с образцом Cu/SiO_2 . Полученные результаты согласуются с данными Жу с коллегами, которые наблюдали наличие одного пика на кривой ТПВ H_2 для меди, нанесенной на подложку SiO_2 , и два пика – для образца, нанесенного на Al_2O_3 [102]. Такую особенность авторы объясняют специфичным взаимодействием подложки и меди.

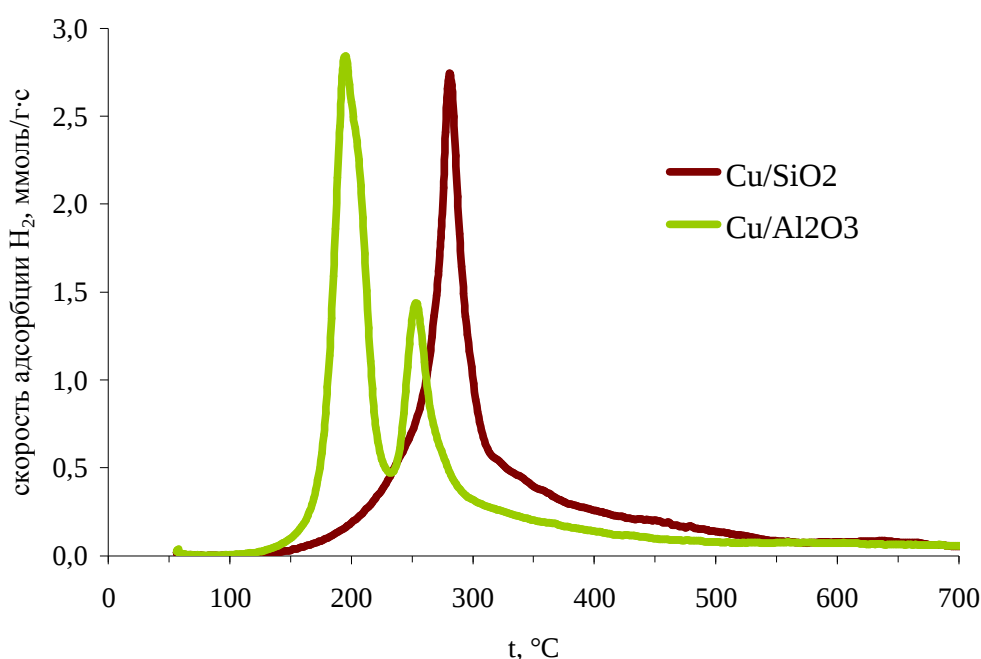


Рисунок 4.7 Кривые ТПВ H_2 для медьсодержащих катализаторов, нанесенных на различные подложки

На микрофотографиях ПЭМ на рисунке 4.8 (б) видны частицы меди образца $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, различающиеся по размеру. Интересно отметить наличие «корочек» на поверхности некоторых медных частиц в этом образце, тогда как для Cu/SiO_2 их не наблюдали. Возможно, что это слой окисленной меди, который окружает ядро, состоящее из Cu^0 . Чем меньше частицы металла, тем легче они окисляются. Вероятно, на воздухе часть медных частиц окисляется. Это согласуется с данными ТПВ H_2 (рисунок 4.7), свидетельствующими о том, что на $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ частицы оксида меди меньше, чем на Cu/SiO_2 .

Таким образом, можно предположить, что состояние меди и ее связь с подложкой различны на образцах Cu/SiO_2 и $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ из-за взаимодействия типа металл-носитель.

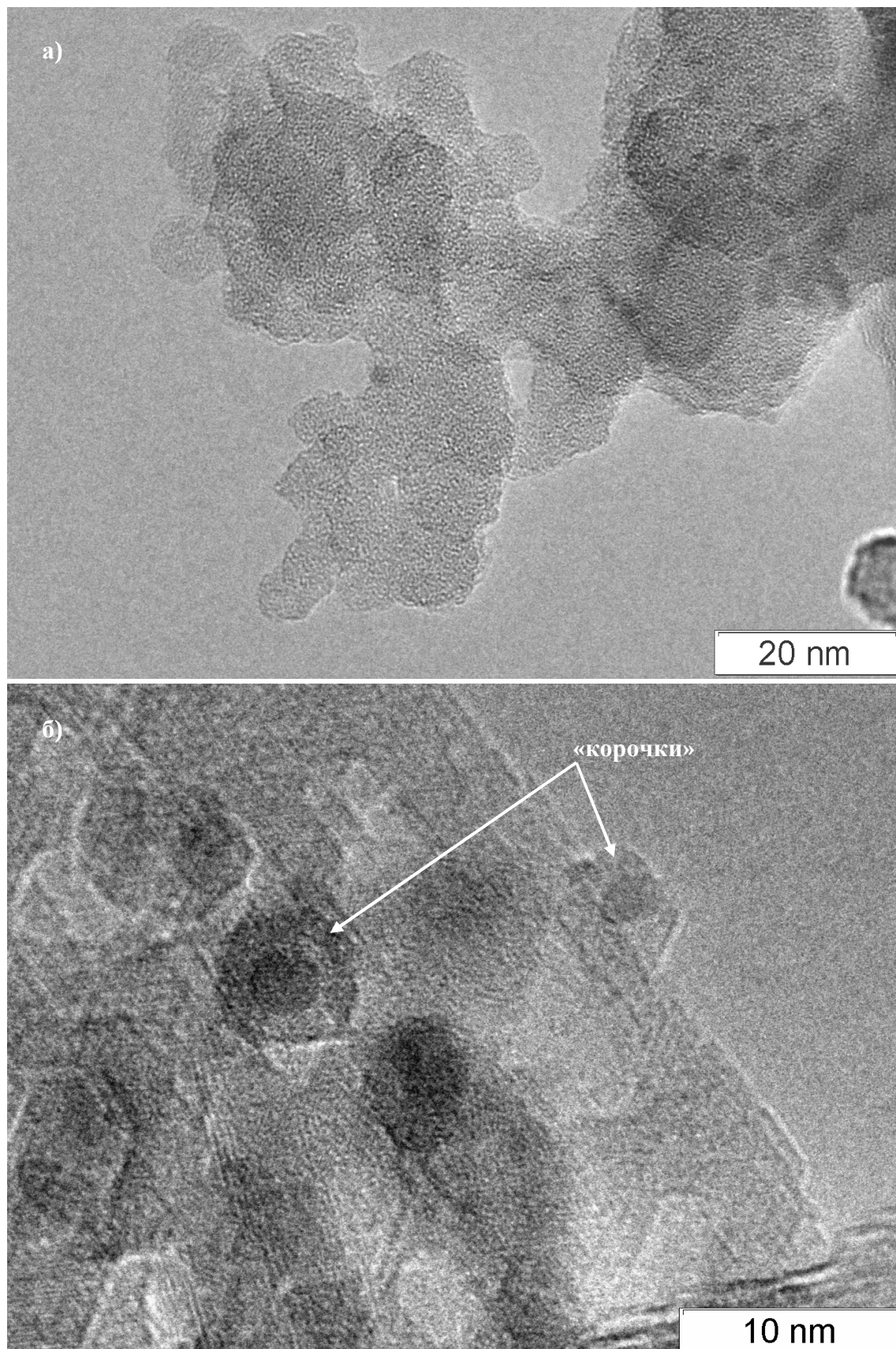


Рисунок 4.8 – Микроснимки образцов: а) Cu/SiO_2 , б) $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Сравнение результатов каталитических экспериментов по гидрированию смеси бензола и ацетона на Cu/SiO_2 и $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ представлено в таблице 4.4. Оба катализатора показывают высокую каталитическую активность в условиях реакции, однако селективность образования продуктов превращения ацетона различна. На образце Cu/SiO_2 селективность образования целевого продукта гидрирования – изопропанола, достигает 97 %, в то время как на $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ – 86,5%. На $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ в заметном количестве образуются мезитилоксид, метилизобутилкетон и метилизобутилкарбинол, которые получаются в результате протекания побочной реакции конденсации ацетона.

Таблица 4.4 – Влияние типа подложки медьсодержащих катализаторов на показатели гидрирования смеси ацетона и бензола при 170 °С, 0,1 МПа, массовой скорости подачи сырья $4 \cdot \text{ч}^{-1}$, мольном соотношении сырьё/ $\text{H}_2 = 1/1,2$ и $\text{C}_3\text{H}_6\text{O/C}_6\text{H}_6 = 1/4$

Образец	Cu/SiO_2	$\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$
Конверсия, %		
Ацетона	47,4	45,1
Бензола	0	0
Селективность образования продуктов превращения ацетона, мас. %		
Изопропанол	97,1	86,5
Метилизобутилкетон	2,1	9,5
Метилизобутилкарбинол	0,8	3,3
Мезитилоксид	0	0,7

Конденсация ацетона обусловлена наличием кислотных центров Льюиса у Al_2O_3 . Образование в незначительных количествах продуктов конденсации ацетона на Cu/SiO_2 , вероятно, связано с присутствием силанольных групп подложки.

Заки с коллегами [103] на основании данных ИК-спектроскопии показали, что адсорбированный ацетон частично превращается в мезитилоксид при температуре выше комнатной на оксиде алюминия, в то время как на силикагеле такого превращения не происходит. Исследователи связывают такое различие с необходимостью наличия центров Льюиса для протекания конденсации ацетона, которые присутствуют только у Al_2O_3 .

Чтобы избежать влияния процесса конденсации ацетона на каталитические свойства образцов, дальнейшие эксперименты проводились на образцах, полученных нанесением меди на SiO_2 .

4.1.5 Влияние содержания меди на гидрирование ацетона

Для исследования влияния содержания меди на каталитические свойства в реакции гидрирования ацетона была приготовлена и охарактеризована с помощью ТПВ H_2 и ПЭМ серия катализаторов xCu/SiO_2 с содержанием металла 2 – 27 мас. % (рисунок 4.9-4.10, таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Физико-химические характеристики нанесенных медьсодержащих катализаторов

Образец	2Cu/SiO ₂	4Cu/SiO ₂	6Cu/SiO ₂	11Cu/SiO ₂	17Cu/SiO ₂	27Cu/SiO ₂
Содержание меди, мас. %	1,9	4,0	5,5	10,6	16,6	27,3
Размер частиц, нм	1-2	1-2	1-3	1-11	1-13	2-14
a (Cu), ммоль/г	0,30	0,63	0,87	1,67	2,61	4,30
a (H ₂), ммоль/г	0,30	0,68	0,88	1,63	2,63	7,71

Увеличение количества Cu от 2 до 6 мас.% приводит к увеличению интенсивности пика на кривой ТПВ H_2 , наблюдаемого при 280°C (рисунок 4.9). Когда содержание меди достигает 11 мас.%, появляется второй пик при температуре около 320 °C, интенсивность которого также увеличивается с ростом содержания меди в образце. Дальнейшее увеличение содержания меди в образце приводит к появлению третьего пика в высокотемпературной области и уширению всех пиков. Полученные данные могут быть связаны с увеличением размера частиц меди при увеличении содержания металла в образце. Анализ микрофотографий ПЭМ подтверждает это предположение (рисунок 4.10, таблица 4.5). В образцах с содержанием меди меньше 11 мас. % размер частиц металла составляет 1-3 нм и увеличивается до 10-14 нм по мере увеличения содержания меди. Кроме того, из данных микрофотографий (рисунок 4.10. (г, е, ж)) видно, что частицы меди достаточно равномерно распределены по образцу.

Из данных таблицы 4.5 видно, что для образцов Cu/SiO_2 с содержанием меди от 2 до 17 мас.% количество водорода, пошедшее на восстановление оксида меди, соответствует содержанию меди в образце из расчета восстановления CuO до Cu , тогда как для образца 27Cu/SiO₂ оно существенно его превышает. Это связано с тем, что в данном случае количество меди в окисленном образце, для которого были получены данные ТПВ, составляло около 50 мас.%, однако при восстановлении часть меди

«осыпалась» и в восстановленном образце содержание меди по данным химического анализа составило 27%.

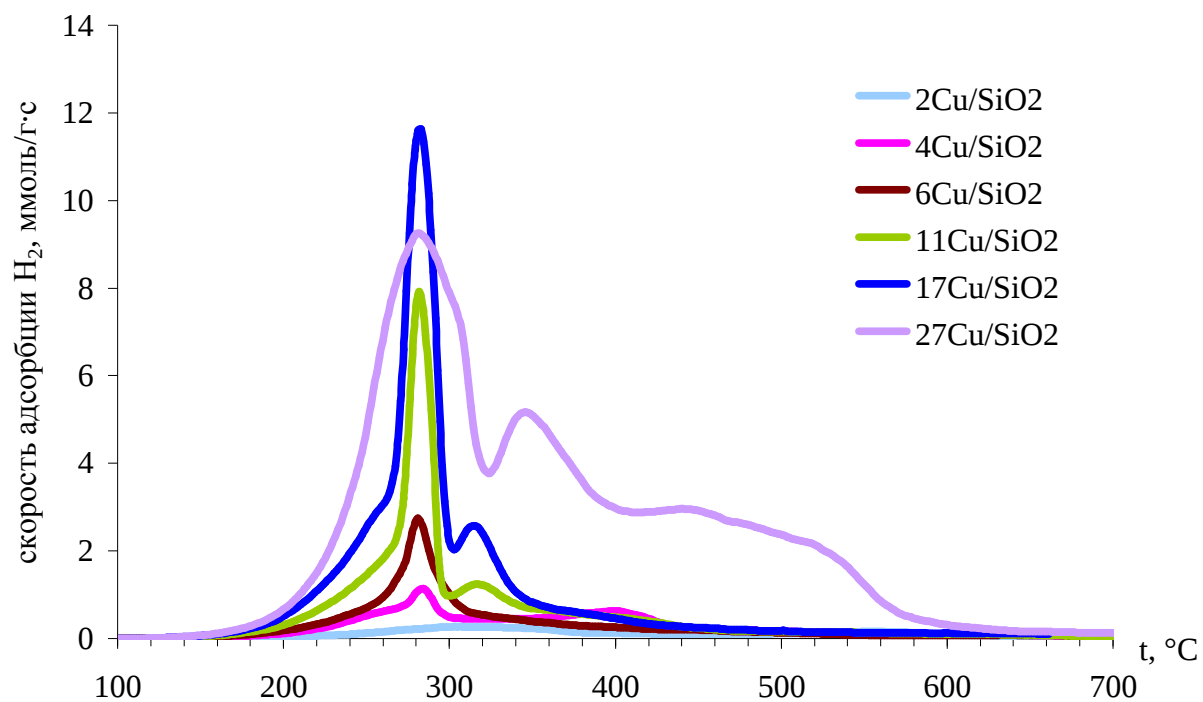
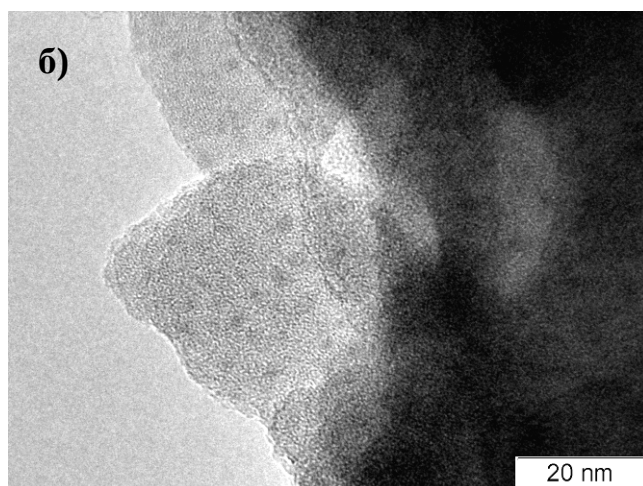
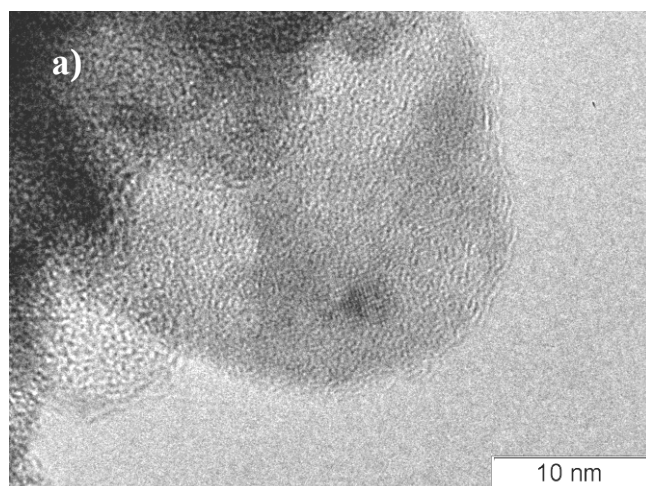


Рисунок 4.9 – Кривые ТПВ H_2 медьсодержащих образцов



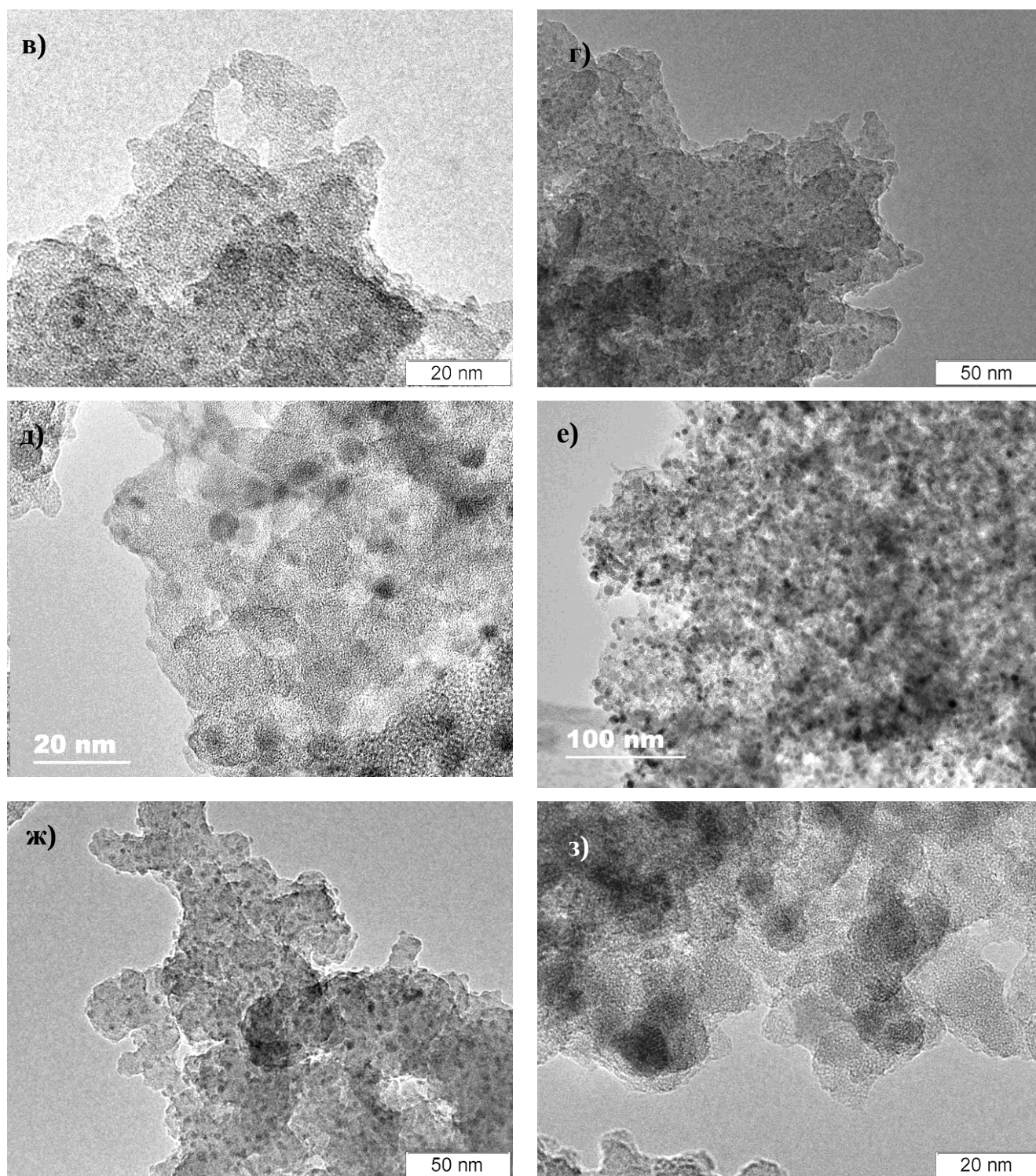


Рисунок 4.10 – Микроснимки образцов с различным содержанием меди: а) $2\text{Cu}/\text{SiO}_2$, б) $4\text{Cu}/\text{SiO}_2$, в)-г) $6\text{Cu}/\text{SiO}_2$, д-е) $11\text{Cu}/\text{SiO}_2$, ж) $17\text{Cu}/\text{SiO}_2$, з) $27\text{Cu}/\text{SiO}_2$

Влияние содержания меди на каталитические свойства $x\text{Cu}/\text{SiO}_2$ представлено в таблице 4.6. Образец с содержанием меди 2 мас. % обладает низкой каталитической активностью (конверсия ацетона – 1%). Увеличение содержания меди до 11 мас.% приводит к увеличению конверсии ацетона до ~50%. При этом селективность по

изопропанолу находится на уровне 98%. Дальнейшее увеличение содержания металла не приводит к увеличению активности образцов, однако селективность образования изопропанола незначительно уменьшается.

Таблица 4.6 – Влияние содержания меди на показатели гидрирования ацетона при 170°C, 0,1 МПа, массовой скорости подачи сырья 2,5 ч⁻¹, мольном соотношении $C_3H_6O/H_2 = 1/1,2$

Гидрирующий компонент	2Cu/SiO ₂	4Cu/SiO ₂	6Cu/SiO ₂	11Cu/SiO ₂	17Cu/SiO ₂	27Cu/SiO ₂
Конверсия ацетона, %	1	23,6	41,2	48,9	48,4	53,0
Селективность образования продуктов превращения ацетона, мас. %						
Изопропанол	24,0	97,5	98,4	98,3	98,0	93,5
Метилизобутилкетон	7,1	1,5	1,3	1,2	1,4	4,3
Метилизобутил карбинол	6,4	0,4	0,3	0,5	0,6	2,2
Мезитилоксид	62,5	0,6	0	0	0	0

Стоит отметить, что при повышении давления до 3 МПа при использовании образца 11Cu/SiO₂ конверсия ацетона составила 97% при сохранении высокой селективности по изопропанолу (рисунок 4.11).

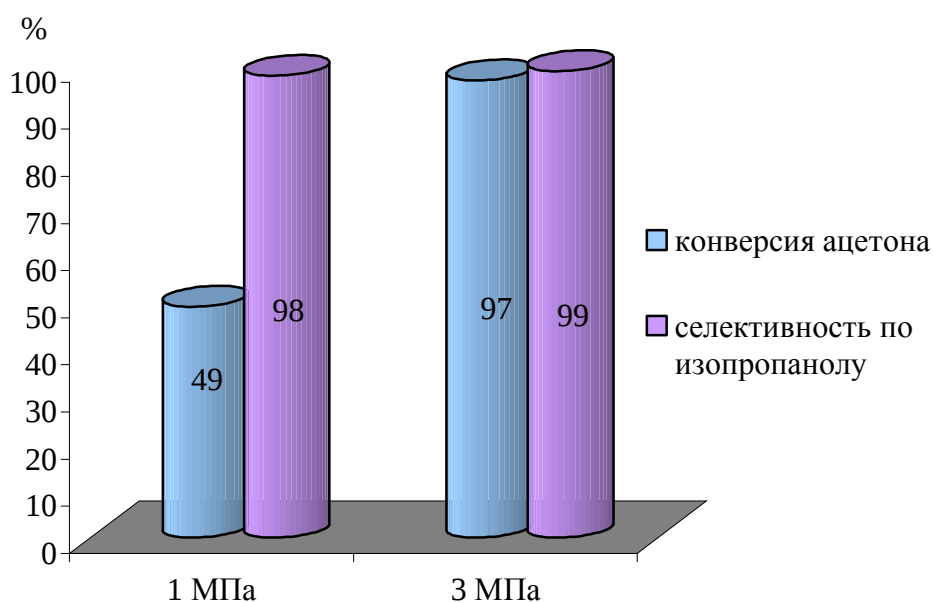


Рисунок 4.11 – Гидрирование ацетона на 11Cu/SiO₂ при 170°C, массовой скорости подачи сырья 2,5 ч⁻¹, мольном соотношении $C_3H_6O/H_2 = 1/1,2$

На основании полученных данных в качестве гидрирующего компонента катализатора для дальнейших исследований был выбран образец 11Cu/SiO₂. В дальнейшем тексте число 11 опускается, и данный гидрирующий компонент обозначается как Cu/SiO₂.

4.2 Кинетическое изучение реакции гидроалкилирования бензола ацетоном

4.2.1 Идентификация основных продуктов реакции

Использование метода хромато-масс-спектропии позволило идентифицировать основные группы продуктов реакции восстановительного алкилирования бензола ацетоном. На рисунках 4.12 и 4.13 представлен типичный вид хроматограмм жидкого катализатора и газообразных продуктов. В ходе восстановительного алкилирования бензола ацетоном наблюдали большое количество продуктов реакции в результате протекания реакций гидрирования, алкилирования, дегидратации и конденсации, циклизации и других. Основными продуктами реакции были пропилен, изобутилен, изопропанол, уксусная кислота, мезитилоксид (МО) и его изомер, метилизобутилкетон (МИБК), кумол, диизопропилбензолы различного строения (ДИПБ), мезитилен, третбутилбензол (ТББ), алкилароматические соединения состава C_{13} - C_{14} . Идентификацию изомеров ДИПБ проводили по увеличению пика продукта на хроматограмме катализатора, в который добавлен один из изомеров.

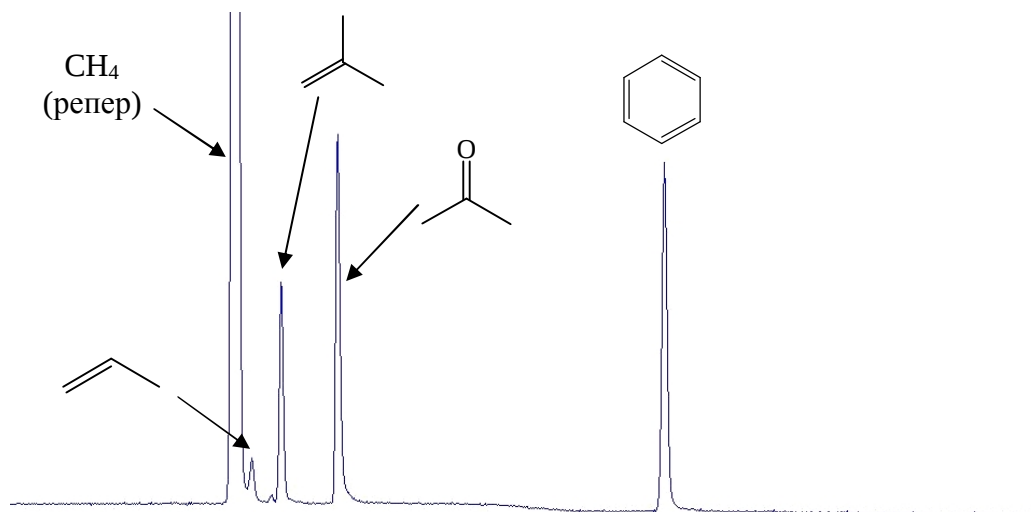


Рисунок 4.12 – Общий вид хроматограмм газообразных продуктов реакции

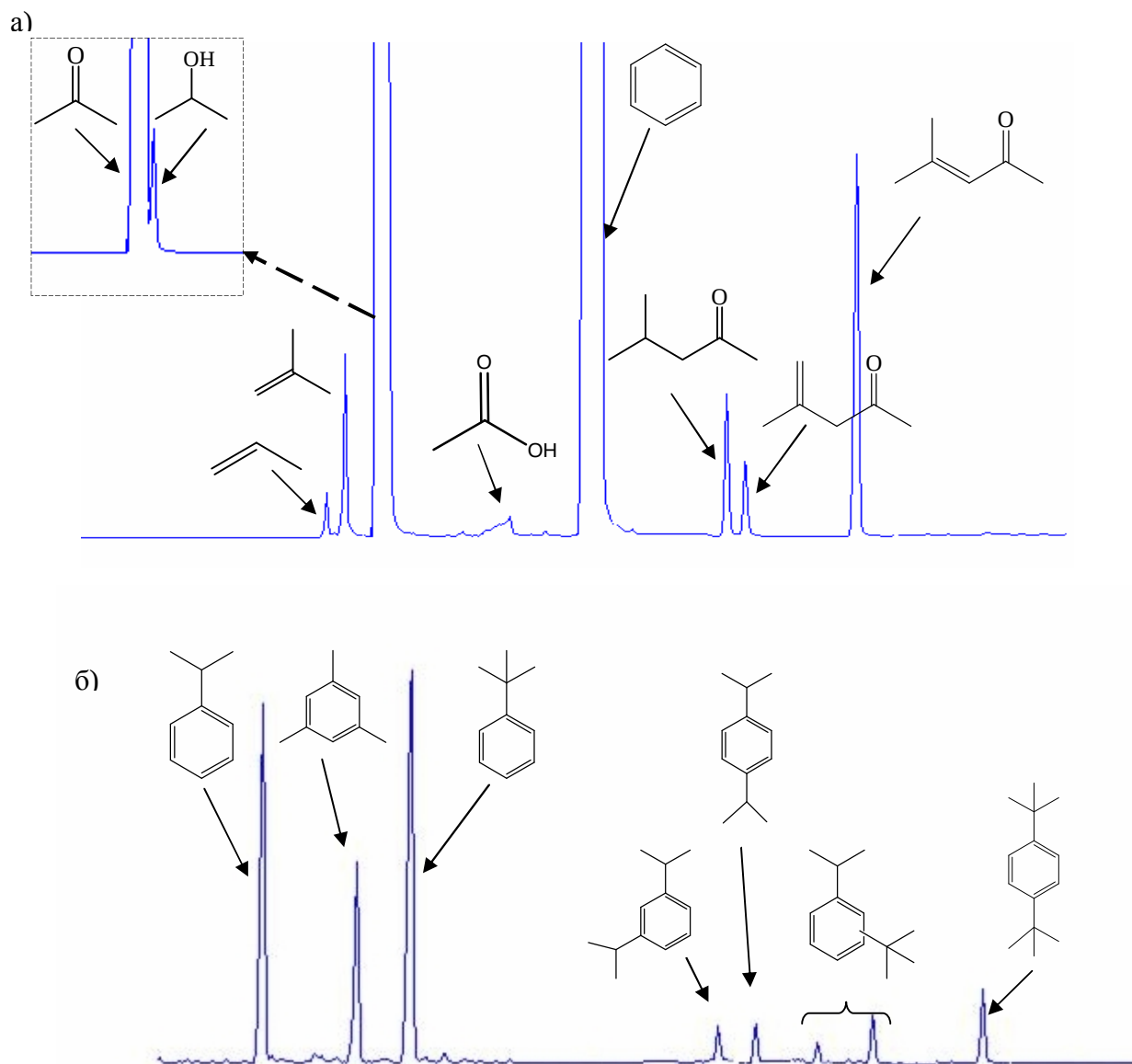
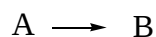


Рисунок 4.13 – Общий вид хроматограмм жидкого катализата а) с временем выхода продукта до 8 минут, б) после 8 минут

4.2.2 Кинетический анализ

Последовательность образования продуктов превращения ацетона была проведена путем кинетического анализа. Согласно теории Б.Войцеховского [104-106] существуют 6 типов продуктов, которые могут составить сложную реакционную систему. Реакции их образования можно представить следующим образом:

1) стабильный первичный (1C) продукт В, образующийся по реакции:



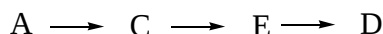
2) нестабильный первичный (1Н) продукт С реакции:



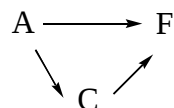
3) стабильный вторичный (2C) продукт D, получающийся по реакции:



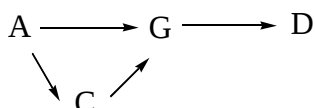
4) нестабильный вторичный (2H) продукт E реакции:



5) стабильный одновременно и первичный, и вторичный (1C+2C) продукт F реакции:



6) нестабильный одновременно и первичный, и вторичный (1H+2H) продукт G реакции:



Для каждого из перечисленных 6 типов продуктов можно рассчитать теоретические зависимости выхода продукта от конверсии исходного сырья. Данные зависимости для продуктов одного типа имеют аналогичный характер во всех сложных системах, независимо от того, какие реакции составляют процесс (рисунок 4.14). При рассмотрении подобных зависимостей важно учесть наклон касательной к начальному участку кривой – это способ отличить первичные продукты от вторичных. Наличие же максимума на кривых селективности характеризует продукт как нестабильный [105].

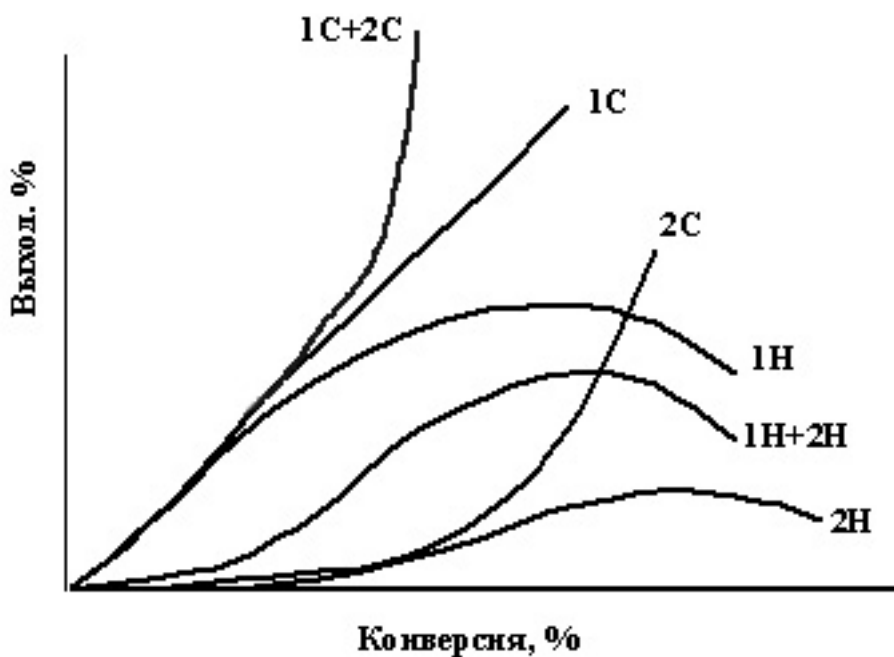


Рисунок 4.14 – Зависимости выхода от конверсии для различных типов продуктов реакции: 1 – первичные продукты, 2 – вторичные продукты, C – стабильные, H – нестабильные продукты

Таким образом, каждый из продуктов сложной системы можно классифицировать как первичный или вторичный, стабильный или нестабильный по характеру данных зависимостей. Зная, к какому типу принадлежит каждый продукт сложной системы, можно составить общую схему маршрутов процесса. Метод применим как для необратимых, так и для обратимых процессов, а также для реакций второго порядка.

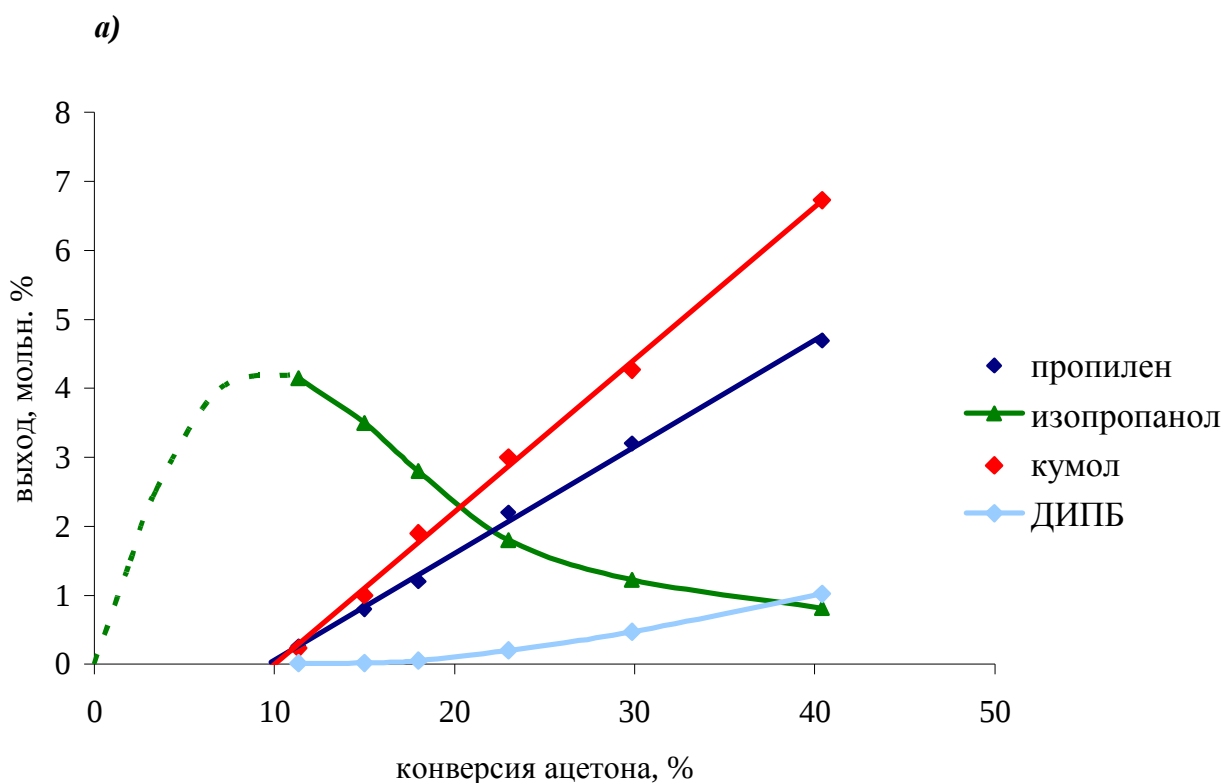
С целью установления основных маршрутов протекания процесса гидроалкилирования бензола ацетоном на бифункциональном катализаторе, содержащем как гидрирующий компонент, так и алкилирующий, были проведены кинетические исследования методом Войцеховского при 200 °С, 3 МПа, мольном соотношении $n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}):n(\text{C}_6\text{H}_6):n(\text{H}_2)=(1:1):1,2$, варьировании времени контакта сырья с катализатором в интервале 0,07-2 ч. В качестве катализатора была использована механическая смесь Cu/SiO_2 и цеолита морденита.

На рисунке 4.15 представлены зависимости выхода основных продуктов от конверсии. Ход кривых указывает на то, что к первичным продуктам реакции следует отнести изопропанол, мезитилоксид, изобутилен и уксусную кислоту. Изопропанол является продуктом гидрирования ацетона. Кривая выхода изопропанола характеризуется максимумом в области низких конверсий (рисунок 4.15 (а)). Падение выхода при более высоких конверсиях связано с превращением изопропанола в пропилен и кумол. В исследуемой области конверсий кумол характеризуется кривой, типичной для вторичных стабильных продуктов. Кривая выхода пропилена имеет менее резкий наклон, что может быть связано с его расходом на алкилирование бензола или кумола. При более высоких конверсиях наблюдается образование диизопропилбензолов, которые получают путем алкилирования кумола изопропанолом или пропиленом и являются вторичными стабильными продуктами реакции.

Мезитилоксид является результатом конденсации двух молекул ацетона и последующей дегидратации диацетонового спирта (ДАС). Диацетоновый спирт не был обнаружен в продуктах реакции, что, видимо, связано с высокой скоростью его превращения во вторичные продукты. Поэтому мезитилоксид следует отнести к псевдопервичным продуктам реакции (рисунок 4.15 (б)). Кривая выхода мезитилоксида проходит через максимум при низких конверсиях, а падение его выхода сопровождается ростом выхода метилизобутилкетона и мезитилена. Метилизобутилкетон, по всей

видимости, образуется в результате гидрирования мезитилоксида, а мезитилен путем конденсации мезитилоксида с еще одной молекулой ацетона и последующих стадий гидрирования, дегидратации и циклизации. Метилизобутилкетон также является нестабильным продуктом реакции и превращается в алифатические углеводороды C_6H_{12} в результате гидрирования и дегидратации.

Помимо мезитилоксида диацетоновый спирт может превращаться в изобутилен и уксусную кислоту, которые также наблюдаются в качестве псевдопервичных продуктов реакции (рисунок 4.15 (в)). Кроме того, изобутилен может образовываться из мезитилоксида и алкилировать бензол с образованием третбутилбензола, который наблюдается в качестве вторичного стабильного продукта.



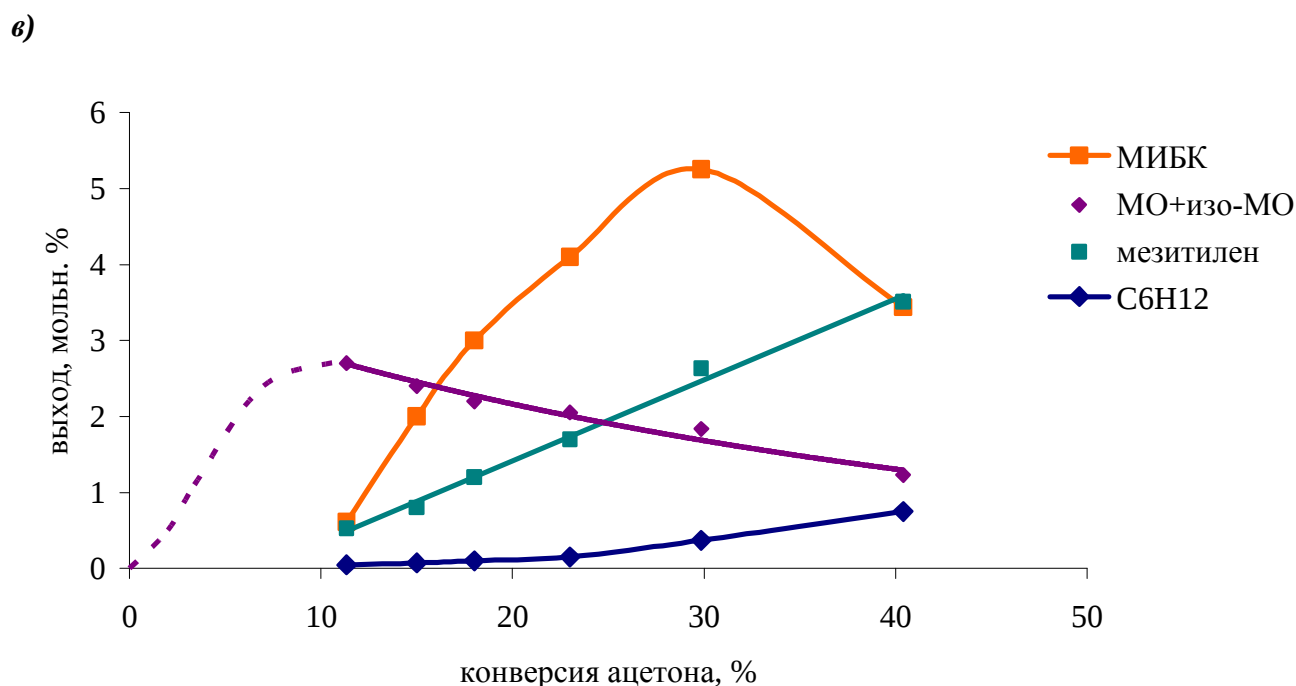
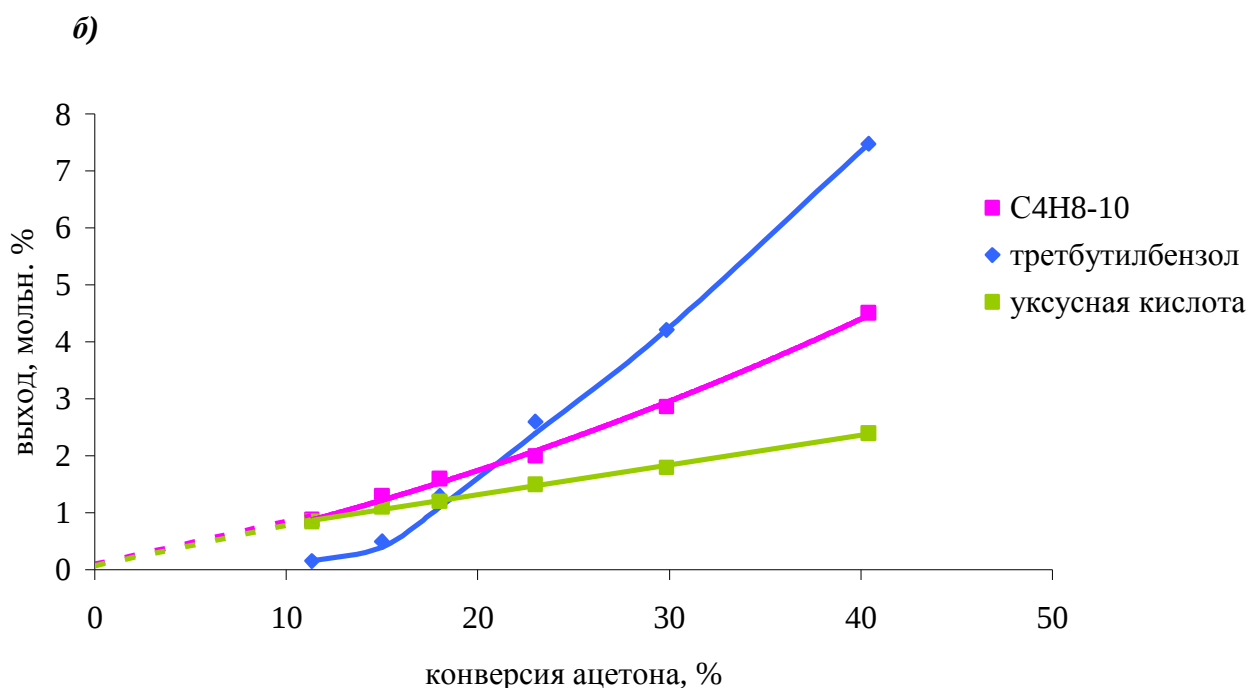


Рисунок 4.15 – Зависимости выхода продуктов реакции гидроалкилирования бензола ацетоном от конверсии при 200 °С, 3 МПа, мольном соотношении сырье/ H_2 = 1/1,2 и C_3H_6O/C_6H_6 = 1/1

Анализ полученных кинетических зависимостей позволил предположить суммарную схему маршрутов процесса, приведенную на рисунке 4.16. На схеме выделено два направления первичного превращения ацетона: гидрирование ацетона до изопропанола и конденсация двух молекул ацетона до диацетонового спирта. Согласно этой схеме, целевые продукты реакции кумол и диизопропилбензолы получают в

результате гидрирования ацетона и последующего алкилирования бензола изопропанолом или пропиленом, образующимся из изопропанола путем дегидратации.

Побочные процессы включают:

- конденсацию ацетона в диацетоновый спирт и его последующую дегидратацию до мезитилоксида;
- гидрирование мезитилоксида в метилизобутилкетон и далее превращение метилизобутилкетона в алифатические углеводороды состава C_6H_{12} ;
- конденсацию МО с ацетоном, ведущую к образованию мезитилена и некоторых других тяжелых продуктов;
- разложение диацетонового спирта или мезитилоксида с образованием уксусной кислоты и изобутилена, который, в свою очередь, алкилирует бензол с образованием третбутилбензола.

Полученные результаты свидетельствуют в пользу того, что для реализации целевого маршрута необходимы как металлсодержащие, так и кислотные центры, в то время как побочные процессы идут в основном на кислотных центрах.

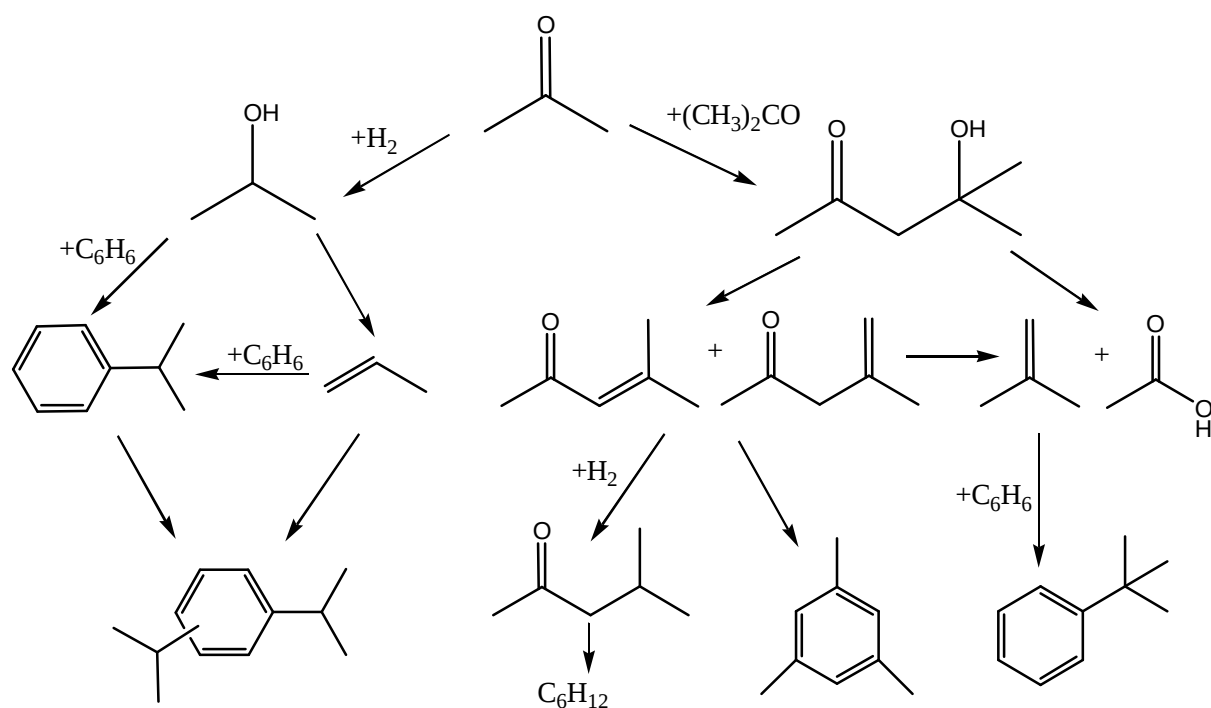


Рисунок 4.16 – Схема превращений бензола и ацетона в присутствии водорода

Таким образом, исследование показало, что для селективного синтеза кумола и диизопропилбензолов необходимо сбалансированное сочетание гидрирующей и кислотной функций катализатора и минимизация побочных процессов конденсации, также идущих на кислотных центрах. Это достигалось путем оптимизации взаимного расположения металлсодержащего и кислотного компонентов в каталитической системе, а также поиска селективного к продуктам алкилирования кислотного компонента.

4.3 Влияние способа взаимного расположения гидрирующего и алкилирующего компонентов бифункционального катализатора на гидроалкилирование бензола ацетоном

В открытой печати не освещен вопрос влияния взаимного расположения гидрирующего и алкилирующего компонентов катализатора. Бифункциональные каталитические системы были получены тремя разными способами:

- 1) введение гидрирующего металла методом ионного обмена (химическое соединение),
- 2) путем физического смешения гидрирующего (Cu/SiO_2) и алкилирующего (цеолита морденита (MOR)) компонентов катализатора (механическая смесь),
- 3) послойным расположением гидрирующего (Cu/SiO_2) и алкилирующего (цеолита морденита (MOR)) компонентов катализатора в объеме проточного каталитического реактора, причем первым по ходу сырья располагался гидрирующий компонент (послойное расположение).

Данные способы схематично изображены на рисунке 4.17.

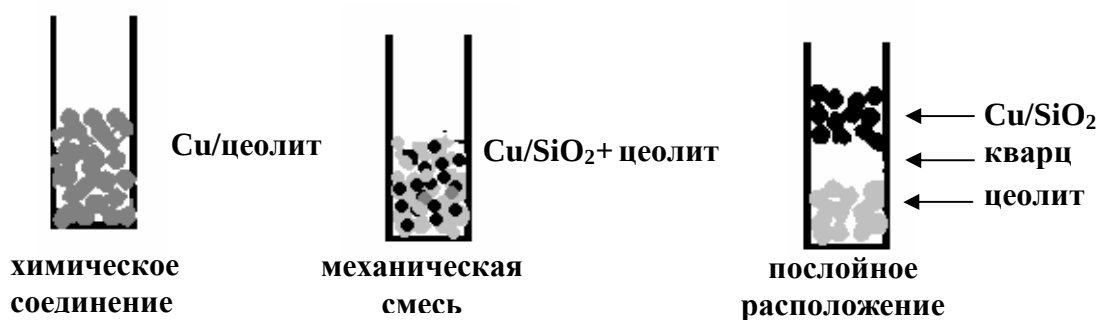


Рисунок 4.17 – Схема взаимного расположения гидрирующего и алкилирующего компонентов в бифункциональном катализаторе

При первом способе приготовления бифункциональной системы обеспечивается максимальный контакт между металлосодержащим и кислотным компонентами, которые находятся в непосредственной близости друг от друга. Во втором способе компоненты перемешаны, но не разделены. В третьем случае достигается пространственное разделение компонентов между собой.

4.3.1 Физико-химические свойства бифункциональных систем

Физико-химические свойства бифункциональных катализаторов на основе меди и морденита представлены в таблице 4.7 и на рисунке 4.18-4.20. Образцы приготовлены таким образом, что содержание меди в них примерно одинаковое (таблица 4.7).

Из данных, указанных в таблице 4.7. и на рисунке 4.18, видно, что введение меди в ионообменные позиции с последующим её восстановлением не приводит к существенному изменению текстурных характеристик цеолита. Изотерма низкотемпературной адсорбции азота для исходного алкилирующего компонента – морденита, практически совпадает с изотермой, полученной для образца Cu/MOR.

Таблица 4.7 – Физико-химические свойства бифункциональных катализаторов

Катализатор	Cu/SiO ₂ +MOR	Cu/SiO ₂ —MOR	Cu/MOR
Способ введения гидрирующего компонента	механическая смесь	послойное расположение	ионный обмен
$\omega(\text{Cu})$, мас. %	3,2	3,2	3,4
$V_{\text{пор}}^*$, см ³ /г	0,22 ^{***}	0,22 ^{***}	0,22
V_{micro}^* , см ³ /г	0,18 ^{***}	0,18 ^{***}	0,18
$S_{\text{пов}}^*$, м ² /г	430 ^{***}	430 ^{***}	420
a_0^{**} , ммоль NH ₃ /г	2,0 ^{***}	2,0 ^{***}	2,2

* - по данным низкотемпературной адсорбции азота

** - по данным ТПД NH₃

*** - данные для алкилирующего компонента (HMOR)

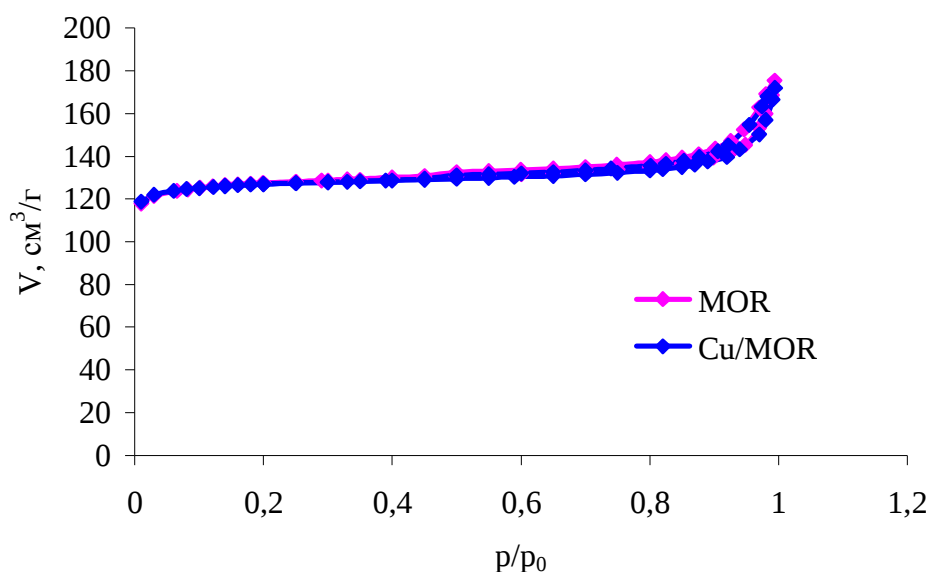


Рисунок 4.18 – Изотермы низкотемпературной адсорбции азота образцов исходного морденита и образца с введением меди методом ионного обмена

Кривые термопрограммированной десорбции аммиака для исходного цеолита морденита (MOR) в H-форме и образца Cu/MOR представлены на рисунке 4.19. На кривых ТПД NH_3 обоих образцов наблюдается два пика. Максимум при температуре десорбции 210°C соответствует слабым кислотным центрам цеолита и/или физически адсорбированному аммиаку. Второй пик связан с наличием сильных кислотных центров. Некоторое увеличение общего количества десорбируемого аммиака с медьсодержащего образца по сравнению с цеолитом (таблица 4.7) можно объяснить разложением аммиакатов меди. Существование комплексов $\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\}^{2+}$ при взаимодействии аммиака с медьсодержащими цеолитами было доказано в работе Флентжа [107].

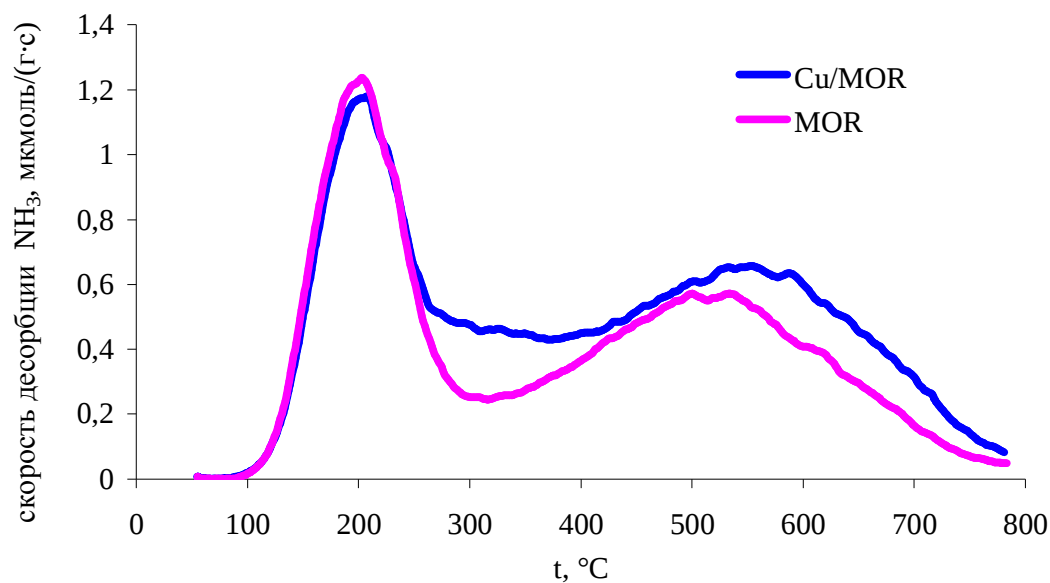
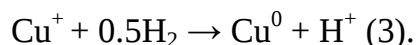
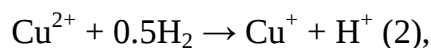
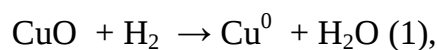


Рисунок 4.19 – Кривые термопрограммированной десорбции аммиака для образцов Cu/MOR и MOR

На рисунке 4.20 представлены кривые термопрограммированного восстановления водородом, нормированные на 1 г меди, гидрирующего компонента бифункциональных катализаторов Cu/SiO₂+MOR и Cu/SiO₂—MOR, а также образца Cu/MOR. Из приведенных данных видно, что состояние меди в образцах различно. Состояние меди, нанесенной на подложку SiO₂, было подробно рассмотрено в разделе 4.1.5. Внешний вид кривой ТПВ H₂ для образца Cu/MOR соответствует таковому для медьзамещенных морденитов, приведенным в литературе [108]. В случае образца, полученного методом ионного обмена, наблюдаются два широких пика с максимумами восстановления при температурах около 220 °C и 480 °C, в отличие от меди, нанесенной на подложку SiO₂. Согласно [102, 109] в цеолитах, в т.ч. мордените, восстановление меди происходит согласно следующим реакциям:



При этом первый пик на кривой ТПВ H₂ в области 200-250 °C соответствует восстановлению частиц меди в виде оксидных агломератов, а также ионов Cu²⁺ до Cu¹⁺ (реакции 1 и 2), а второй – восстановлению Cu¹⁺ до Cu⁰. Авторами [110] показано, что при температуре выше 260 °C по данным ИК-спектроскопии медь находится в

состоянии Cu^+ . Восстановление ионов Cu^+ , стабилизированных в цеолите, происходит при гораздо более высоких температурах [109], причем чем выше содержание меди в образце, тем сложнее происходит восстановление Cu^+ [111].

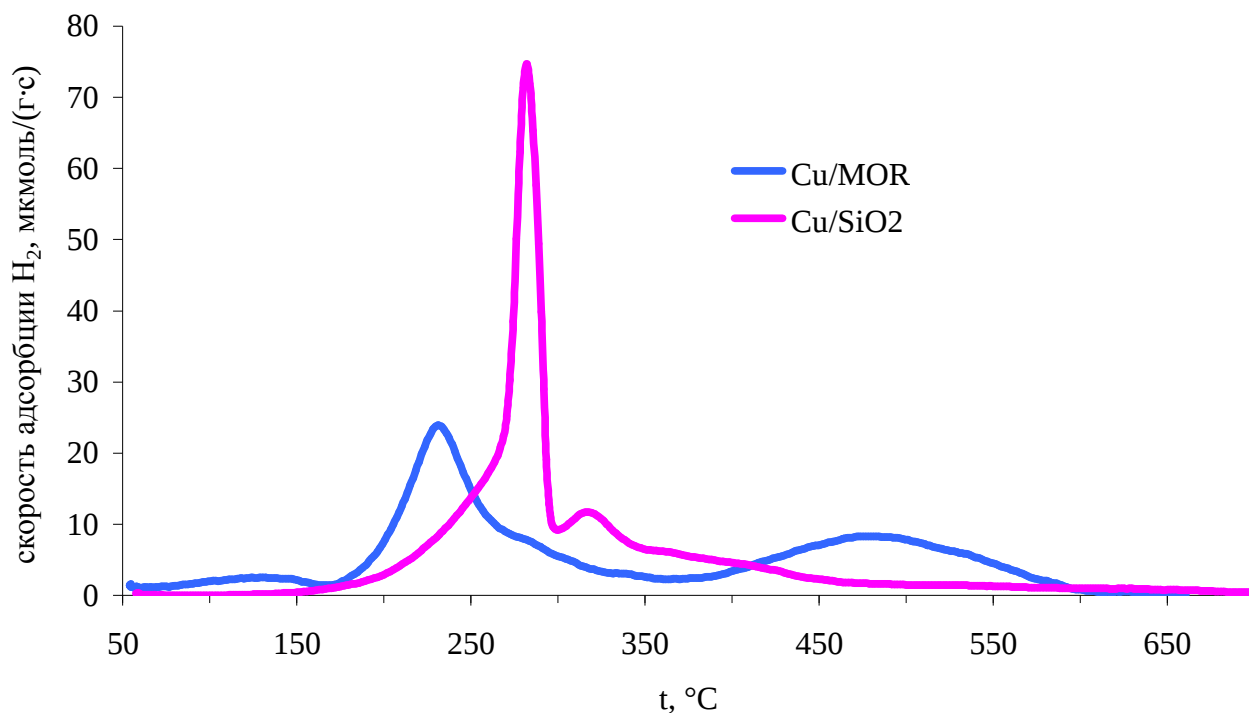


Рисунок 4.20 – Кривые термoproграммированного восстановления водородом, нормированные на 1 г меди

4.3.2 Каталитические свойства бифункциональных систем с различным расположением гидрирующего и алкилирующего компонентов

Изучение полученных бифункциональных каталитических систем в процессе гидроалкилирования бензола ацетоном показало, что как конверсия ацетона, так и селективность по целевому продукту реакции – кумолу, увеличиваются в ряду: $\text{Cu/MOR} < \text{Cu/SiO}_2 + \text{MOR} < \text{Cu/SiO}_2 - \text{MOR}$ (рисунок 4.21).

Малые значения конверсии ацетона (до 8%) и практически полное отсутствие кумола для медьзамещенного цеолита, полученного методом ионного обмена, может быть обусловлено несколькими причинами. Одной из возможных причин низкой активности Cu/MOR может быть высокая дисперсность гидрирующего металла в этих образцах [112]. Возможно, очень мелкие частички меди не способны катализировать процесс гидрирования ацетона. Кроме того, часть меди в образце может находиться в

состоянии Cu^+ , которое не способно выступать в качестве активных центров реакции гидрирования данного кетона, поскольку по литературным данным о механизме реакции гидрирования ацетона до изопропанола на медьсодержащих катализаторах, в качестве активных центров процесса указываются частицы Cu^0 [46, 47]. Низкая конверсия ацетона также может быть связана с быстрой дезактивацией катализатора в начальный момент времени продуктами конденсации ацетона, образующимися на кислотных центрах морденита.

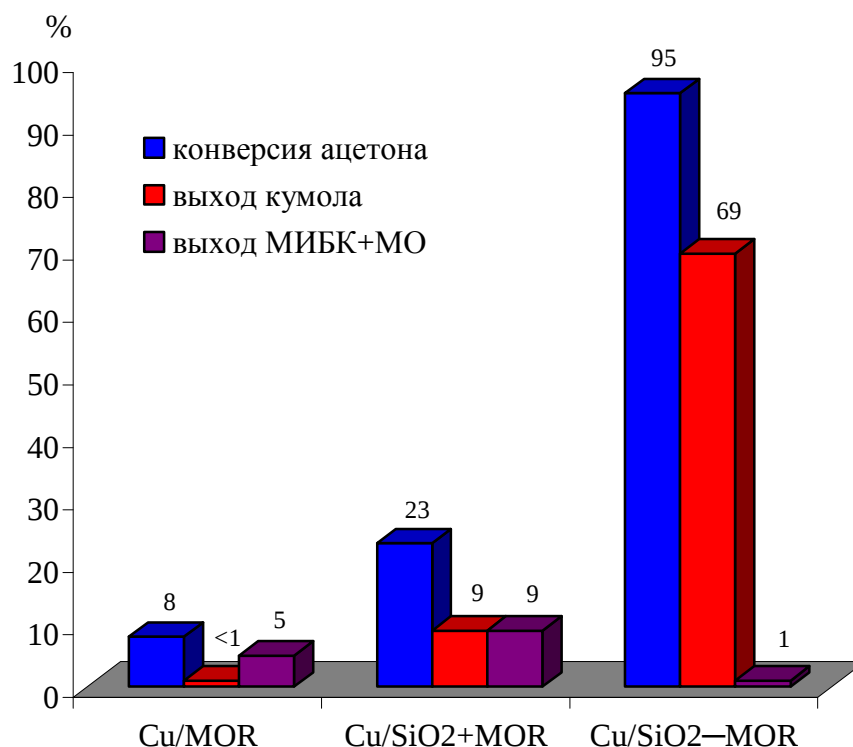


Рисунок 4.21 – Влияние способа взаимного расположения гидрирующего и алкилирующего компонентов на показатели процесса гидроалкилирования бензола ацетоном при 150°C, 3 МПа, массовой скорости подачи сырья 2 ч⁻¹, мольном соотношении сырье/H₂=1/1.2 и C₃H₆O/C₆H₆ = 1/4, время реакции 90 минут

На образце, полученном механическим смешением гидрирующего и алкилирующего компонентов, процессы образования кумола и конденсации ацетона оказываются конкурирующими, поскольку превращение ацетона возможно как на кислотных центрах цеолита, так и на металлической меди. Селективность образования кумола и метилизобутилкетона с мезитилоксидом на данной бифункциональной каталитической системе одинакова и составляет 39 мас. %. Низкая конверсия ацетона на механической смеси Cu/SiO₂+MOR вероятно связана с быстрой дезактивацией в начале реакции продуктами конденсации ацетона как гидрирующего, так и алкилирующего

компонента. Это приводит как к уменьшению образования изопропанола из ацетона, а, следовательно, и к снижению образования кумола, так и к снижению количества продуктов конденсации ацетона.

На катализаторе, где гидрирующий и алкилирующий компоненты разнесены в пространстве реактора, конверсия ацетона, также как и селективность образования кумола были самыми высокими среди изученных образцов: 95 и 72% соответственно.

Кроме того, катализаторы CuMOR и Cu/SiO₂+MOR дезактивировались с течением времени, в то время как катализатор Cu/SiO₂-MOR работал стабильно в течение всего времени проведения эксперимента. На рисунке 4.22 представлены зависимости конверсии ацетона от времени проведения эксперимента на исследованных катализаторах.

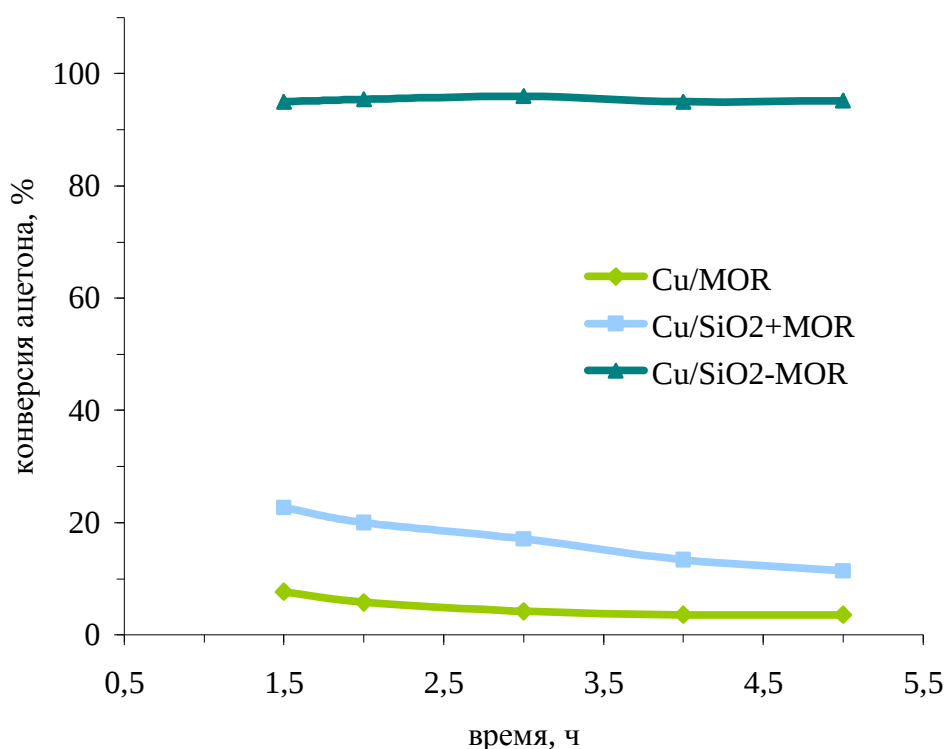


Рисунок 4.22 – Зависимость конверсии ацетона от времени на бифункциональных катализаторах гидроалкилирования бензола ацетоном при 150°C, 3 МПа, массовой скорости подачи сырья 2 ч⁻¹, мольном соотношении сырьё/H₂ = 1/1.2 и C₃H₆O/C₆H₆ = 1/4

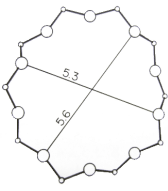
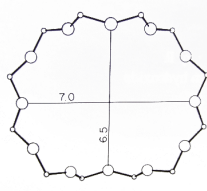
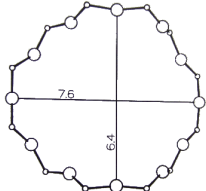
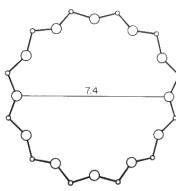
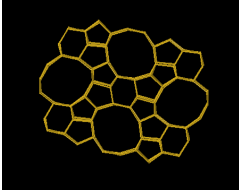
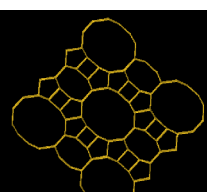
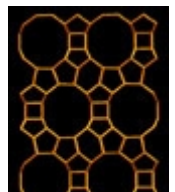
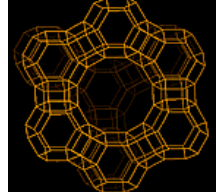
Таким образом, оптимальным является послойное расположение гидрирующего и алкилирующего компонентов бифункционального катализатора. При использовании такого катализатора в указанных условиях конверсия ацетона достигает 95% при селективности по кумолу 72%.

4.4 Выбор алкилирующего компонента катализатора

4.4.1 Физико-химические свойства алкилирующего компонента катализатора

Для оценки влияния структурного типа цеолита в бифункциональном катализаторе на показатели процесса гидроалкилирования бензола ацетоном были использованы цеолиты морденит (MOR), фожазит (FAU (Y)), MFI и бета (BEA) с близким отношением Si/Al. Физико-химические характеристики использованных цеолитов приведены в таблице 4.8 и на рисунке 4.23-4.24.

Таблица 4.8 – Физико-химические свойства цеолитов

Структурный тип	MFI	MOR	BEA	FAU (Y)
Тип цеолита	средне-пористый	широко-пористый	широко-пористый	широко-пористый
структура каналов	трехмерная	псевдоодномерная	трехмерная	трехмерная
размер окон, Å	5,1×5,5 и 5,6×5,3	7,0×6,5 и 5,7×2,6	7,6×6,4 и 5,5×5,5	7,4×7,4
вид главных каналов сверху				
изображение трехмерной решетки [113]				
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , мольн.	23	20	25	30
Na ₂ O, мас. %	0,05	0,08	0,05	0,03
a (Al), мкмоль/г	1350	1536	1248	1052
a (NH ₃)*, мкмоль/г	1020	1290	860	390
моль NH ₃ /моль Al	0,8	0,8	0,7	0,4
V _{пор} **, см ³ /г	0,19	0,18	0,54	0,44
V _{micro} **, см ³ /г	0,12	0,15	0,17	0,25

* – по данным ТПД NH₃, ** – по данным низкотемпературной адсорбции азота

Морденит представляет собой псевдоодномерную структуру с диаметром каналов до $7\text{\AA}$, бета, фожазит и MFI имеют трехмерные структуры пор с диаметром каналов $7,7\text{\AA}$ в случае BEA, $5,5\text{\AA}$ в случае MFI, $7,4\text{\AA}$ с полостями $12\text{\AA}$ в случае FAU.

Детальное изучение пористой структуры образцов возможно на основании изотерм низкотемпературной адсорбции азота, вид которых приведен на рисунке 4.23. Изотермы образцов морденита, фожазита и цеолита со структурой MFI соответствуют 1-му типу по классификации ИЮПАК [114]. Данный тип изотерм характерен для микропористых систем. Изотерма образца цеолита бета более соответствует 4-тому типу изотерм по классификацию ИЮПАК. Такого рода изотермы характерны для образцов, имеющих пластинчатую форму или щелевидные поры.

Кроме того, из данных, представленных в таблице 4.8, видно, что объем пор более пространственно открытых фожазита и цеолита бета больше по сравнению с морденитом и цеолитом MFI.

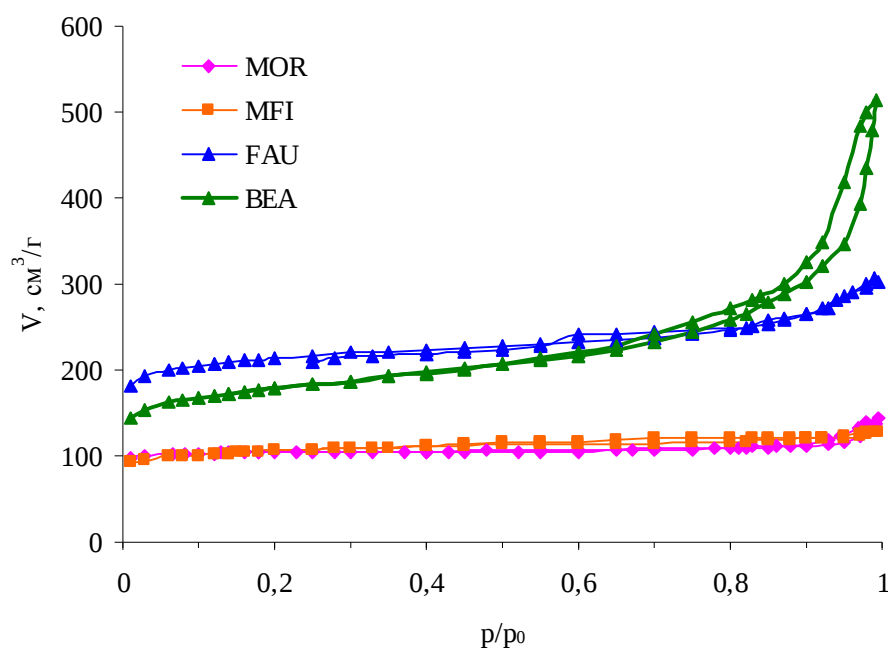


Рисунок 4.23 – Изотермы низкотемпературной адсорбции азота цеолитов различных структурных типов

Кривые кислотности (рисунок 4.24) цеолитов MFI, BEA и MOR характеризуются наличием ярко выраженного пика при температуре $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, который соответствует слабым кислотным центрам (КЦ) или физически адсорбированному аммиаку. Величина этого пика зависит от условий предобработки образца. В фожазите такие центры

практически отсутствуют. Пики в области температур 400-600 °C у всех образцов относятся к сильным КЦ. Причем $T_{\max}$ высокотемпературного пика изменяется от 350 до 500 °C в ряду FAU~BEA<MFI<MOR, что говорит о том, что MOR обладает самыми сильными кислотными центрами. Отношение количества поглощенного аммиака к количеству атомов алюминия в образце FAU в отличие от MFI, BEA и MOR (таблица 4.8) сильно отличается от 1, что свидетельствует либо о доступности не всех кислотных центров молекулам аммиака, либо о том, что часть алюминия находится в аморфном состоянии и не встроена в решетку цеолита.

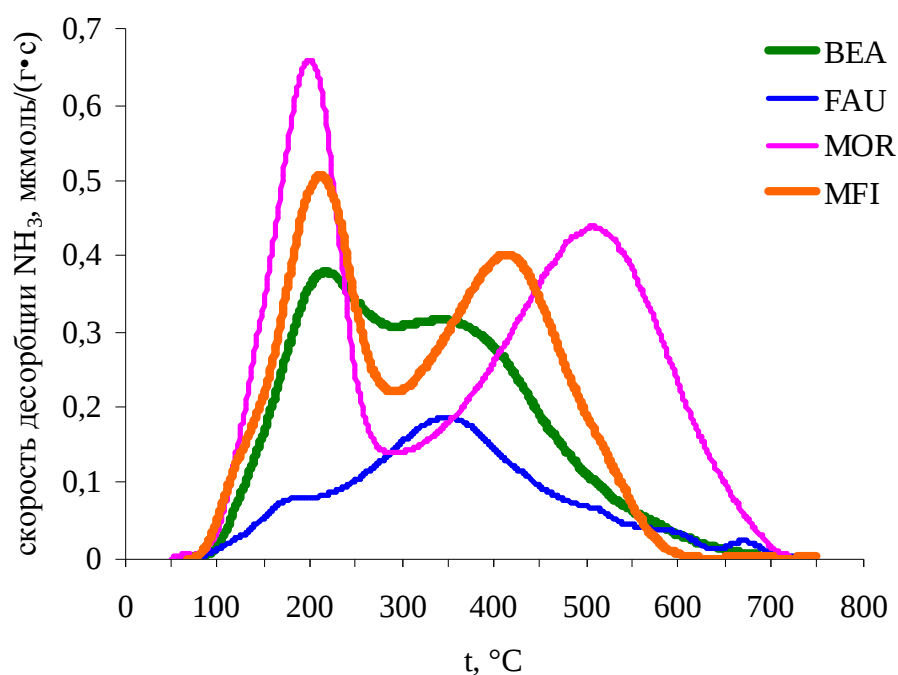


Рисунок 4.24 – Кривые термодесорбции аммиака изученных цеолитов

Таким образом, можно заключить, что несмотря на близкий химический состав цеолитов, физико-химические характеристики их сильно различаются, что может оказать влияние на каталитические свойства в реакции гидроалкилирования бензола ацетоном.

4.4.2 Гидроалкилирование бензола ацетоном на бифункциональных катализаторах

Для оценки влияния типа цеолита на показатели процесса гидроалкилирования бензола ацетоном были проведены каталитические эксперименты в одинаковых условиях с послойным расположением компонентов катализатора, результаты которых представлены на рисунке 4.25 – 4.28 и в таблице 4.9.

Стоит отметить, что все катализаторы работали стабильно в течение проведения всего эксперимента при этом конверсия ацетона на них составляла 94-99%. Однако только на катализаторах, содержащих морденит (рисунок 4.25), фожазит (рисунок 4.26) и цеолит бета (рисунок 4.27), селективность образования целевого продукта – кумола – не изменялась во времени, в то время как на образце $\text{Cu/SiO}_2\text{—MFI}$ (рисунок 4.28) спустя 3 часа проведения эксперимента селективность образования кумола уменьшалась от 67 до 37%, при этом возрастала селективность образования пропилена и изопропанола. Кроме того, только на данном образце в продуктах реакции идентифицировали н-пропилбензол, что находится в хорошем согласии с данными по алкилированию бензола изопропанолом на MFI, приведенными в [54]. Данные факты могут свидетельствовать о диффузионных ограничениях образования кумола в узких порах цеолита MFI.

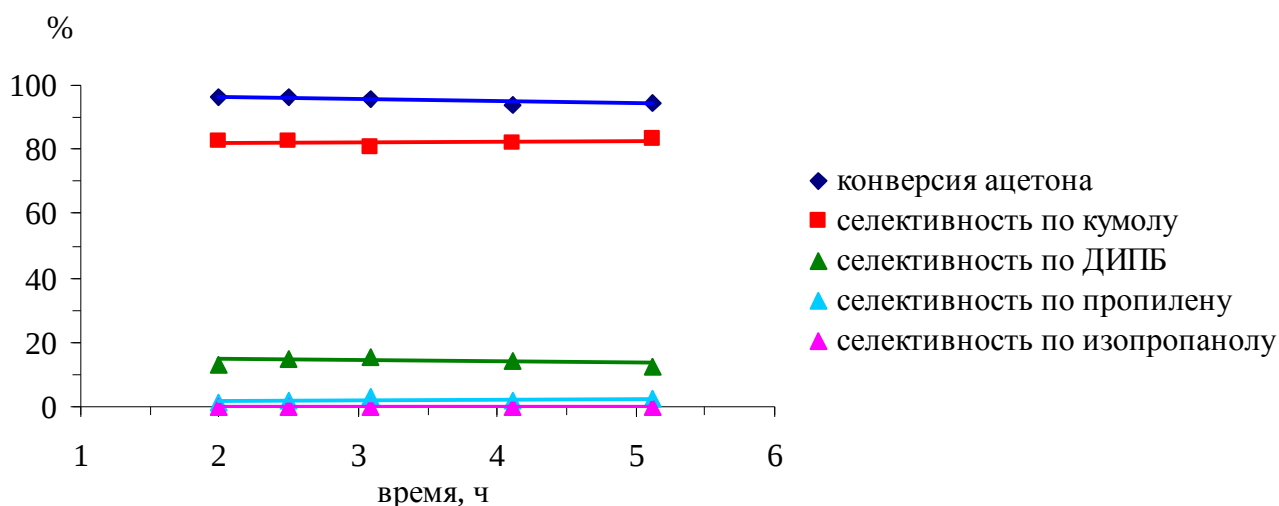


Рисунок 4.25 – Гидроалкилирование бензола ацетоном на $\text{Cu/SiO}_2\text{—MOR}$ при 150 °С, 3 МПа, массовой скорости подачи сырья $2,8 \cdot \text{ч}^{-1}$, мольном соотношении сырье/ $\text{H}_2 = 1/1,2$ и $\text{C}_3\text{H}_6\text{O/C}_6\text{H}_6 = 1/9$

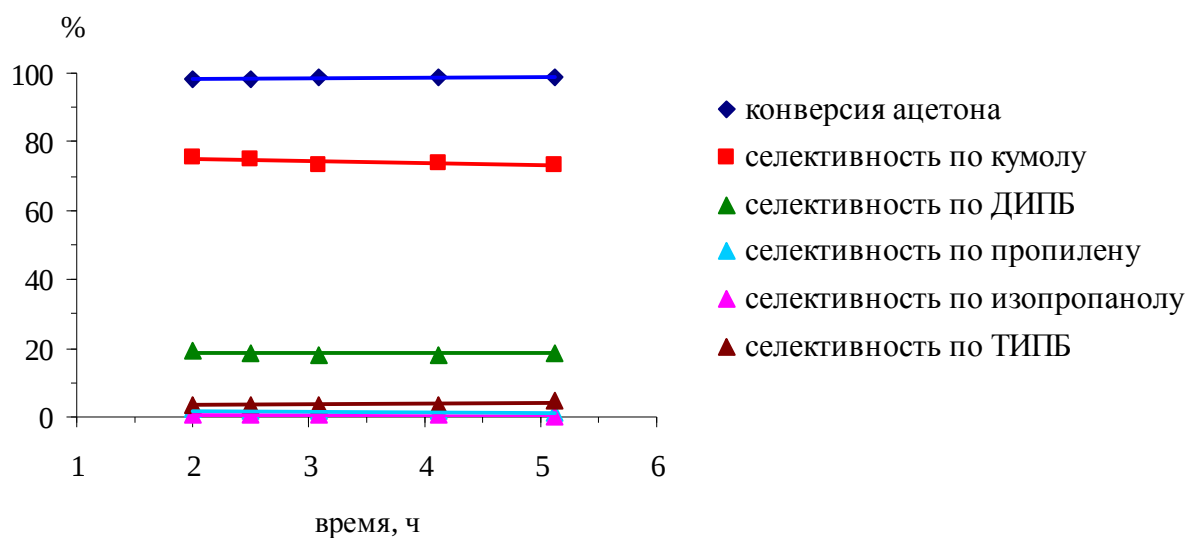


Рисунок 4.26 – Гидроалкилирование бензола ацетоном на $\text{Cu/SiO}_2\text{-FAU}$ при $150\text{ }^\circ\text{C}$, 3 МПа, массовой скорости подачи сырья $2,8\cdot\text{ч}^{-1}$, мольном соотношении сырье/ $\text{H}_2 = 1/1,2$ и $\text{C}_3\text{H}_6\text{O/C}_6\text{H}_6 = 1/9$

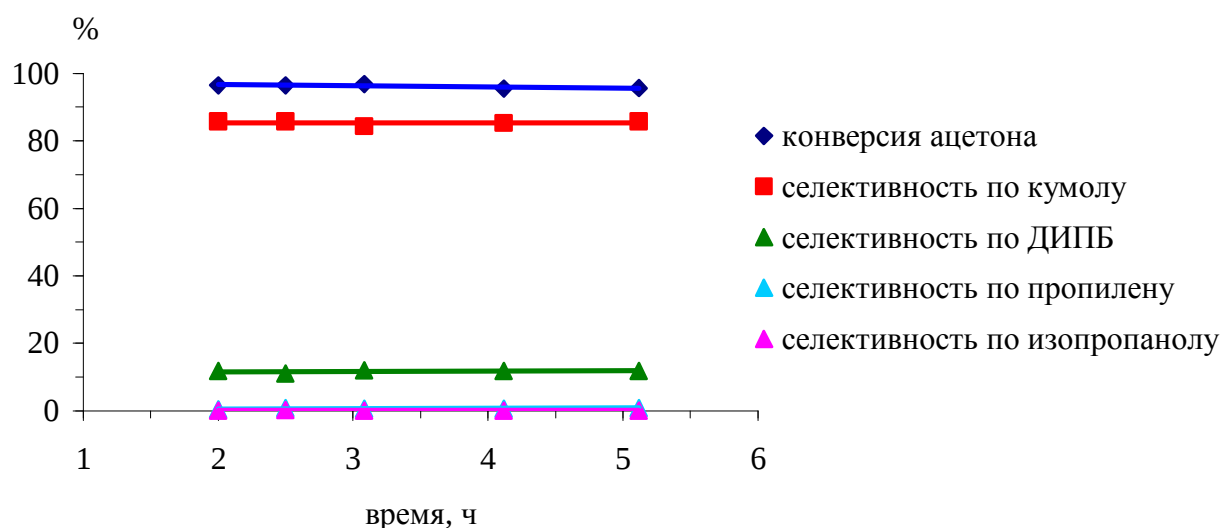


Рисунок 4.27 – Гидроалкилирование бензола ацетоном на $\text{Cu/SiO}_2\text{-BEA}$ при $150\text{ }^\circ\text{C}$, 3 МПа, массовой скорости подачи сырья $2,8\cdot\text{ч}^{-1}$, мольном соотношении сырье/ $\text{H}_2 = 1/1,2$ и $\text{C}_3\text{H}_6\text{O/C}_6\text{H}_6 = 1/9$

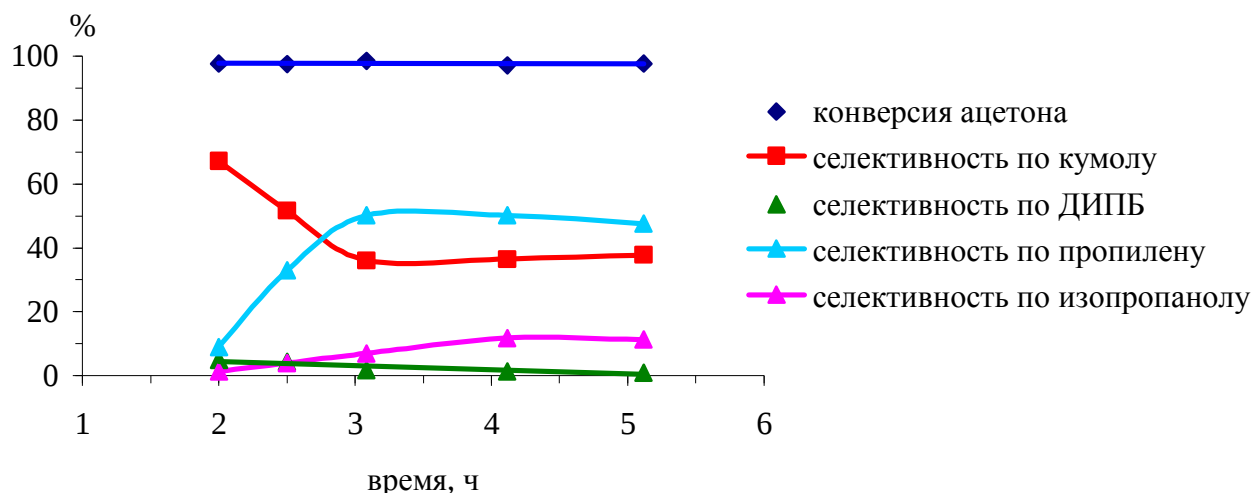


Рисунок 4.28 – Гидроалкилирование бензола ацетоном на $\text{Cu/SiO}_2\text{-MFI}$ при $150\text{ }^\circ\text{C}$, 3 МПа, массовой скорости подачи сырья $2,8\cdot\text{ч}^{-1}$, мольном соотношении сырье/ $\text{H}_2 = 1/1,2$ и $\text{C}_3\text{H}_6\text{O/C}_6\text{H}_6 = 1/9$

По селективности образования целевого продукта кумола через 120 минут проведения эксперимента катализаторы можно расположить в следующий ряд: $\text{Cu/SiO}_2\text{-MFI}$ (70%) < $\text{Cu/SiO}_2\text{-FAU}$ (78%) < $\text{Cu/SiO}_2\text{-MOR}$ (80%) < $\text{Cu/SiO}_2\text{-BEA}$ (82%).

Из представленных данных также видно, что на образце, содержащем фожазит в качестве алкилирующего компонента, образуется большее количество ди- и триизопропилбензолов (ТИПБ) по сравнению с остальными катализаторами, что связано с отсутствием пространственных ограничений образования крупных молекул ДИПБ и ТИПБ в порах фожазита.

В таблице 4.9 приведены данные спустя 5 часов проведения эксперимента, которые свидетельствуют о большей эффективности широкопористого цеолита со структурой бета, что объясняется сочетанием оптимального пространственного строения каналов и кислотных свойств данного образца. В связи с этим для дальнейших исследований был выбран катализатор $\text{Cu/SiO}_2\text{-BEA}$, где в качестве алкилирующего компонента выступал цеолит бета.

Таблица 4.9 – Гидроалкилирование бензола ацетоном на бифункциональных катализаторах с различными алкилирующими компонентами при 150 °С, 3 МПа, массовой скорости подачи сырья $2,8 \cdot \text{ч}^{-1}$, мольном соотношении сырье/ $\text{H}_2 = 1/1,2$ и $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}/\text{C}_6\text{H}_6 = 1/9$, время реакции 300 мин).

Катализатор	Конверсия ацетона, %	Выход продуктов, мас.%				
		газы C_3	кумол	диизопропил-бензолы	третбутил-бензол	другие
Cu/SiO ₂ —MOR	93,5	2,1	78,9	11,8	0,2	0,5
Cu/SiO ₂ —BEA	96,0	0,7	81,7	11,4	0,8	1,4
Cu/SiO ₂ —FAU	99,0	1,6	73,3	18,1	0,3	5,7
Cu/SiO ₂ —MFI	97,6	46,4	36,8	0,9	0,0	13,5

4.5 Выбор каталитических условий проведения процесса гидроалкилирования бензола ацетоном

4.5.1 Влияние температуры

Варьирование условий проведения процесса гидроалкилирования бензола ацетоном проводили на образце Cu/SiO₂—BEA. Влияние температуры на показатели процесса гидроалкилирования бензола ацетоном исследовали в интервале температур 100-230 °С при 3 МПа, $n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}):n(\text{C}_6\text{H}_6):n(\text{H}_2)=(1:9):1,2$. Температура оказывает заметное влияние как на активность, так и на селективность бифункционального катализатора (таблица 4.10), но не оказывает заметного влияния на стабильность работы. На рисунке 4.29 приведен характерный вид зависимостей показателей процесса гидроалкилирования бензола ацетоном от времени при 230 °С, свидетельствующий о стабильной работе катализатора в ходе проведения реакции.

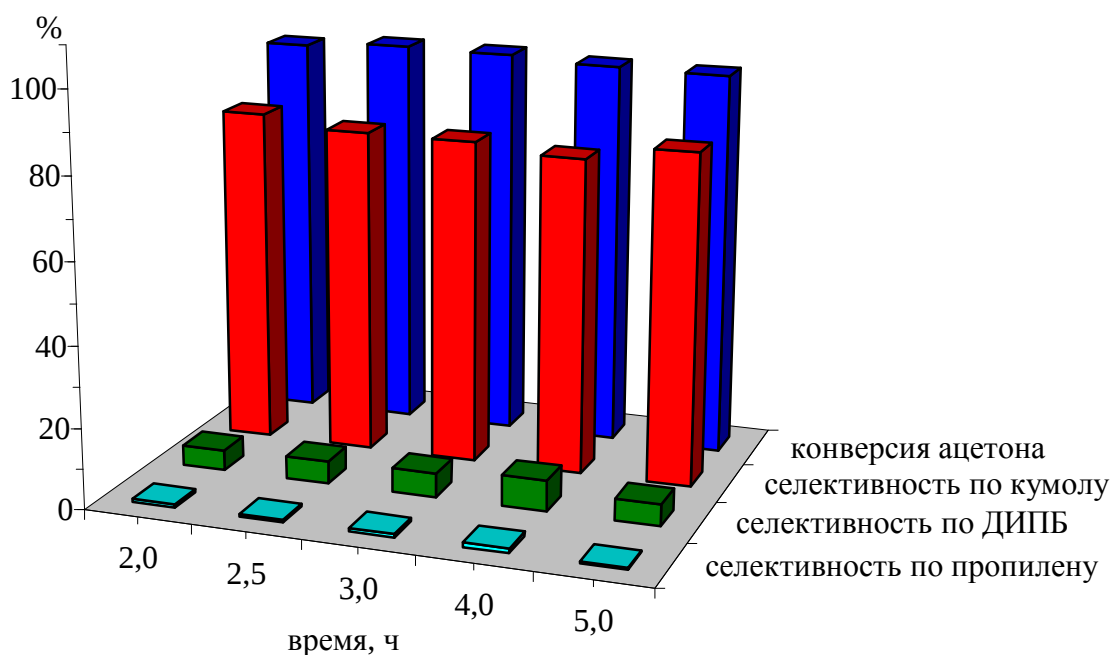


Рисунок 4.29 – Гидроалкилирование бензола ацетоном на Cu/SiO₂-BEA при 230 °С, 3 МПа, массовой скорости подачи сырья $2,8 \cdot \text{ч}^{-1}$, мольном соотношении сырье/ $\text{H}_2 = 1/1,2$ и $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}/\text{C}_6\text{H}_6 = 1/9$

При температурах 100-130°С ввиду кинетических ограничений конверсия ацетона не превосходит 80%. При температуре 100°С селективность образования кумола составляет всего 12,3%, однако в продуктах реакции присутствуют значительные

количества изопропанола, диизопропилового эфира, а также пропилена, что свидетельствует о недостаточности температуры для проведения процесса алкилирования. По мере увеличения температуры вклад продуктов гидрирования ацетона уменьшается за счет протекания дальнейшей реакции алкилирования, и при 170 °С выход кумола и диизопропилбензолов возрастает до 83,9 % и 10,2 % соответственно. Дальнейшее повышение температуры до 200-230 °С приводит к увеличению количества побочных алкилароматических продуктов и снижению выхода кумола и ДИПБ. Данный факт можно объяснить увеличением вклада продуктов, образованных в ходе реакции бензола с продуктами конденсации ацетона, при увеличении температуры. Полученные результаты согласуются с данными Каннингхема с коллегами [44], которые показали, что при увеличении температуры от 175 до 240 °С увеличивается доля продуктов конденсации ацетона. На основании полученных данных для дальнейших каталитических экспериментов была выбрана температура 170 °С.

Таблица 4.10 – Влияние температуры на получение кумола на образце Cu/SiO₂—BEA при 3 МПа, массовой скорости подачи сырья 2,8·ч⁻¹, мольном соотношении сырье/H₂ = 1/1,2 и C₃H₆O/C₆H₆ = 1/9, время реакции 300 мин)

температура, °С	100	130	150	170	200	230
конверсия ацетона, %	60,1	80,0	96,0	98,3	97,7	95,7
выход, мас. %						
C ₃ H ₆	8,7	13,2	0,7	0,7	0,8	0,8
изопропанол	22,0	1,8	0,1	0,2	0,2	0,3
диизопропиловый эфир	15,9	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
мезитилоксид	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
кумол	12,3	58,9	81,7	83,9	82,9	76,7
третбутилбензол	0,0	0,8	0,8	1,8	4,0	7,4
диизопропилбензолы	0,2	4,1	11,4	10,2	6,4	6,0
другие	0,7	1,0	1,4	1,5	3,4	4,4

Поскольку при температуре выше 170 °С уменьшение конверсии связано не с кинетическими ограничениями, для расчета энергии активации реакции были использованы данные экспериментов, проведенных при температуре 100-170 °С.

Для расчета кажущихся констант скорости реакции гидроалкилирования бензола ацетоном было использовано уравнение Фроста [115]:

$$V_0 \cdot \ln(1/(1-y)) = \alpha + \beta \cdot V_0 \cdot y,$$

где y – степень превращения ацетона, V_0 – объемная скорость подачи ацетона в реактор в ммоль/(мин·г_{кат}), α – кажущаяся константа скорости реакции, β – константа, характеризующая адсорбционное торможение продуктами реакции. В расчете константа β принималась за единицу. В таблице 4.11 представлены результаты расчета.

Таблица. 4.11 – Расчет кажущихся констант скорости реакции гидроалкилирования бензола ацетоном

T, °C	1/T, K ⁻¹	y	ln (1/1-y)	α	ln α
100	0,00268	0,60	0,92	0,020	-3,92
130	0,00248	0,80	1,61	0,050	-2,99
150	0,00236	0,96	3,22	0,140	-1,96
170	0,00226	0,98	4,07	0,192	-1,65

По тангенсу угла наклона прямой в координатах $\ln \alpha - 1/T$ по уравнению Аррениуса была найдена кажущаяся энергия активации реакции гидроалкилирования бензола ацетоном. Из рисунка 4.30 видно, что величина $-E_a/R$ равна -5,6344, тогда рассчитанная величина кажущейся энергии активации процесса составляет 46,8 кДж/моль, что свидетельствует о кинетическом режиме протекания реакции.

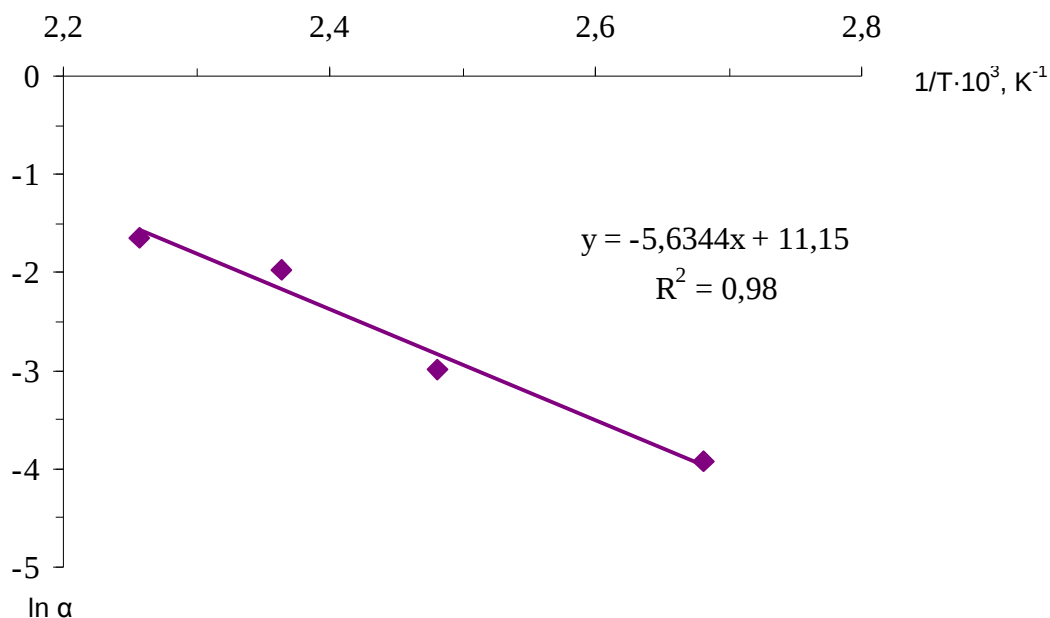


Рисунок 4.30 – Температурная зависимость $\ln \alpha$ от $1/T$ для реакции гидроалкилирования бензола ацетоном

4.5.2. Влияние давления

Для оценки влияния давления на показатели гидроалкилирования бензола ацетоном была проведена серия экспериментов при давлении 0,1-3 МПа при 170 °С, $n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) : n(\text{C}_6\text{H}_6) : n(\text{H}_2) = (1: 9):1,2$, массовой скорости подачи сырья $2,8 \text{ ч}^{-1}$. Данные, приведенные на рисунке 4.31, свидетельствуют о существенном изменении показателей процесса с увеличением давления до 1 МПа. Давление оказывает влияние как на процесс гидрирования ацетона до изопропанола, так и на последующее алкилирование, поскольку приводит не только к увеличению конверсии ацетона от 34 до почти 100%, но и к снижению доли пропилена и изопропанола в продуктах реакции от 48 до менее 1% при увеличении давления от 0,1 до 3 МПа.

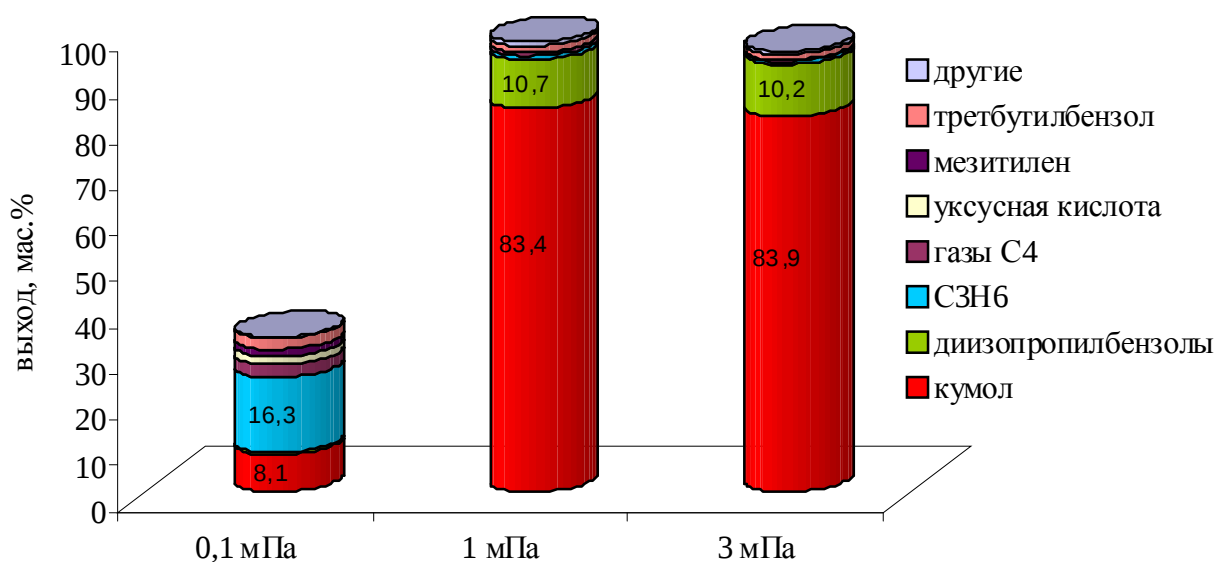


Рисунок 4.31 – Влияние давления на гидроалкилирование бензола ацетоном на образце $\text{Cu}/\text{SiO}_2\text{—BEA}$ при 170 °С, массовой скорости подачи сырья $2,8 \cdot \text{ч}^{-1}$, мольном соотношении сырья $\text{H}_2 = 1/1,2$ и $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}/\text{C}_6\text{H}_6 = 1/9$, время реакции 300 минут

Конверсия ацетона при проведении реакции находится в хорошем согласии с проведенным нами термодинамическим расчетом равновесной доли изопропанола в смеси с ацетоном на основании данных, представленных в [116]. Рассчитанные данные приведены на рисунок 4.32. При температуре 170 °С термодинамически возможная доля изопропанола не превышает 47% при атмосферном давлении, в то время как повышение общего давления в системе до 1-3 МПа приводит к увеличению ее значения практически до 100%.

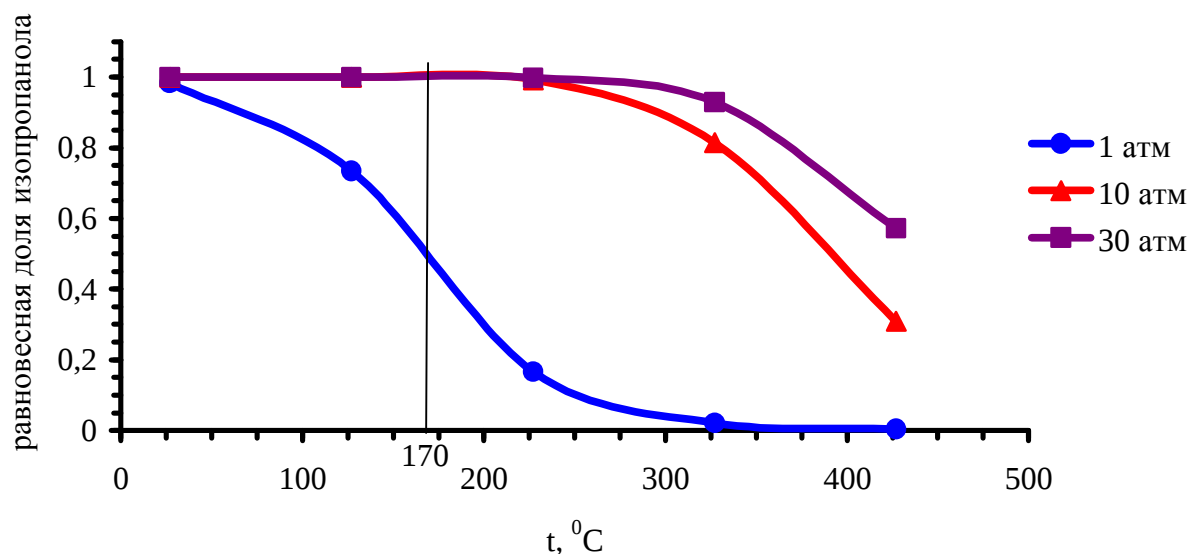


Рисунок 4.32 – Зависимость равновесной доли изопропанола в смеси ацетон – изопропанол при различных давлениях

При сравнении показателей процесса гидроалкилирования бензола ацетоном при 1 и 3 МПа оказывается, что конверсия ацетона (~97%), селективность по кумолу (~86%) и ДИПБ (~11%) в обоих случаях близка. Поскольку повышение давления от 1 до 3 МПа не приводит к существенным изменениям в показателях, последующие эксперименты проводились при давлении 1 МПа.

4.5.3 Влияние состава реакционной смеси

Влияние состава реакционной смеси было изучено при мольном соотношении бензола к ацетону в интервале 1-9 при давлении 1 МПа, массовой скорости подачи сырья $2,8 \text{ ч}^{-1}$. Из представленных в таблице 4.12 данных видно, что при высоком содержании ацетона в смеси массовая скорость подачи сырья относительно алкилирующего компонента оказывается столь велика, что в катализате присутствуют большие количества алкилирующих агентов (пропилена и изопропанола).

При сравнении показателей процесса при разбавлении ацетона бензолом в 4 и 9 раз видно, что доля три- и диизопропилбензолов среди алкилароматических соединений больше при четырехкратном разбавлении (20,7%), чем при девятикратном (11,8%). При этом суммарная селективность образования моно-, ди- и триизопропилбензолов при четырех и девятикратном разбавлении бензола ацетоном практически одинакова и

составляет около 97%, что хорошо согласуется с литературными данными по алкилированию бензола изопропанолом [63].

Таблица 4.12 Влияние состава реакционной смеси на гидроалкилирование бензола ацетоном на образце Cu/SiO₂—BEA при 170 °С, 1 МПа, массовой скорости подачи сырья 2,8·ч⁻¹, мольном соотношении сырьё/H₂ = 1/1.2, время реакции 300 минут

мольный состав смеси, C ₆ H ₆ /C ₃ H ₆ O	1	4	9
конверсия ацетона, %	77,3	96,5	98,0
выход, мас. %			
C ₃ H ₆	35,3	0,5	0,8
газы C ₄	0,2	0,3	0,8
изопропанол	11,1	0,1	0,1
уксусная кислота	3,2	0,0	0,0
C ₆ H ₁₂	0,3	0,0	0,0
кумол	21,2	75,3	83,4
третбутилбензол	0,0	0,4	1,4
диизопропилбензолы	5,3	18,5	10,7
триизопропилбензол	0,5	1,2	0,6
другие	0,1	0,2	0,2

Таким образом, на катализаторе, содержащем 11Cu/SiO₂ и цеолит бета, которые расположены послойно, целесообразно проводить процесс гидроалкилирования бензола ацетоном при 170 °С, 1 МПа, n(C₆H₆) : n(C₃H₆O) : n(H₂) = (9:1):1,2 и массовой скорости подачи сырья 2,8 ч⁻¹. При этом выход кумола составляет 83,4% при конверсии ацетона 98,0% при стабильной работе катализатора в течение всего времени проведения эксперимента (6 часов).

4.6 Сравнение с литературными данными

На рисунке 4.33 представлено сравнение показателей процесса гидроалкилирования бензола ацетоном, представленных в научной литературе, а также полученных в данной работе.

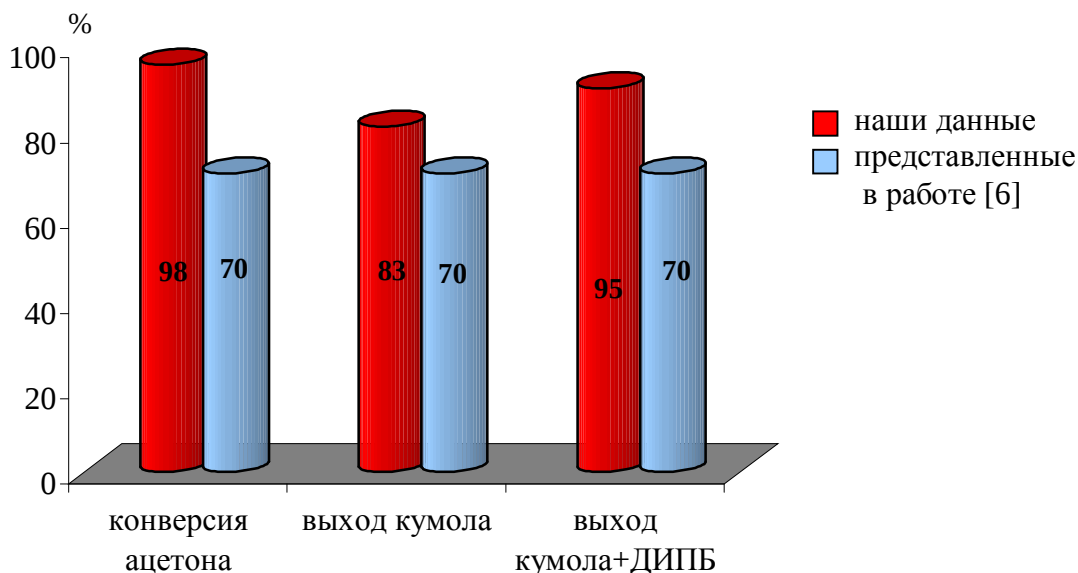


Рисунок 4.33 – Лучшие показатели процесса восстановительного алкилирования бензола ацетоном, приведенные в [6] и полученные в данной работе

Ранее упоминалось, что реакции восстановительного алкилирования бензола ацетоном посвящена всего одна статья [6]. Видно, что при температуре 250°C, 1 атм, скорости подачи сырья 1,75 г/(г·ч), мольном соотношении $C_6H_6:C_3H_6O:H_2 = (4:1):1,06$ авторы достигли 70% конверсии ацетона и 70% выход по кумолу, тогда как в данной работе при 170°C были достигнуты такие показатели по процессу: конверсия ацетона 98,0%, выход по кумолу 83,4%. При этом селективность по сумме алкилированных продуктов: моно-, ди- и триизопропилбензолам составила 96,6%. Следует отметить, что в работе [6] в качестве катализатора использовали наноразмерный хромит меди, дорогостоящий, сложный в приготовлении, ядовитый, тогда как в данной работе для процесса гидроалкилирования бензола ацетоном предложен дешевый, простой и технологичный в приготовлении катализатор.

5 ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые проведен кинетический анализ реакции гидроалкилирования бензола ацетоном на бифункциональных катализаторах; установлены основные маршруты процесса:

- ключевыми стадиями, ведущими к образованию целевых продуктов – кумола и диизопропилбензолов, являются гидрирование ацетона до изопропанола, его дегидратация и алкилирование бензола изопропанолом и пропиленом;
- побочные процессы включают гидрирование бензола и конденсацию ацетона с последующим превращением продуктов конденсации в мезитилоксид, метилизобутилкетон, мезитилен, изобутилен, уксусную кислоту, третбутилбензол.

2. Установлено влияние природы металла и носителя на процесс гидрирования ацетона в присутствии бензола; показано, что наиболее селективными катализаторами являются медьнанесенные системы на нейтральных подложках.

3. Предложен высокоэффективный катализатор гидрирования ацетона на основе силикагеля, содержащего 11 мас. % меди, обеспечивающий выход изопропанола 96% при 170 °С и 3 МПа.

4. Установлена взаимосвязь между структурой цеолитов и их каталитическими свойствами в гидроалкилировании бензола ацетоном. Показано, что наиболее эффективными являются широкопористые цеолиты; низкая активность среднепористых цеолитов связана с диффузионными ограничениями для кумола и диизопропилбензолов.

5. Предложен высокоэффективный алкилирующий компонент катализатора гидроалкилирования бензола ацетоном на основе цеолита BEA с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25$, обеспечивающий выход продуктов гидроалкилирования 94%.

6. Установлено, что для стабильной и селективной работы бифункциональной каталитической системы в процессе гидроалкилирования бензола ацетоном металлосодержащий и кислотный компоненты должны быть пространственно разделены в объеме реактора, что достигается путем их послойного расположения.

7. Предложен способ селективного гидроалкилирования бензола ацетоном на бифункциональном катализаторе, содержащем послойно расположенные $11\text{Cu}/\text{SiO}_2$ и

BEA компоненты, который обеспечивает селективность по кумолу и диизопропиленбензолам 96% и конверсию ацетона 98% при 170 °С, 1 МПа, мольном соотношении бензола к ацетону 9 и массовой скорости подачи сырья 2,8 ч⁻¹.

6 СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ДАС	диацетоновый спирт
ДИПБ	диизопропилбензолы
МИБК	метилизобутилкетон
МИБС	метилизобутилкарбинол
МО	мезитилоксид
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
ТББ	третбутилбензол
ТИПБ	триизопропилбензол
ТПВ H ₂	термопрограммированное восстановление водородом
ТПД NH ₃	термопрограммированная десорбция аммиака

7 СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ.— Санкт-Петербург: НПО «Профессионал», 2007.— 977 с.
2. Girotti G., Rivetti F., Ramello S., Carnelli L. Alkylation of benzene with isopropanol on β -zeolite: influence of physical state and water concentration on catalyst performances // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*.— 2003.— V. 204–205.— P. 571-579.
3. Закошанский В.М. Альтернативные технологии получения фенола // *Российский химический журнал*.— 2008.— Т. LII.— № 4.— С. 53-71.
4. Abdehagh N., Tezel F.H., Thibault J. Separation techniques in butanol production: Challenges and developments // *Biomass and Bioenergy*.— 2014.— V. 60.— N. 0.— P. 222-246.
5. Kumar M., Gayen K. Developments in biobutanol production: New insights // *Applied Energy*.— 2011.— V. 88.— N. 6.— P. 1999-2012.
6. Barman S., Pradhan N.C., Acharya A., Pramanik P. Kinetics of Reductive Isopropylation of Benzene with Acetone over Nano-Copper Chromite-Loaded H-Mordenite // *Industrial & Engineering Chemistry Research*.— 2006.— V. 45.— N. 10.— P. 3481-3487.
7. Girotti G., Rivetti F., Ramello S. Process for the alkylation of aromatic compounds // *Patent US 7524788 B2*.— 2009.
8. Senoo S., Kato K., Doi K., Higashi K. Method for producing an alkylated aromatic compound and method for producing phenol // *Patent EP2292573*.— 2011.
9. Takai T., Umeno M., Aoki S., Fujita T., Okhubo T. Process for alkylated aromatic compound // *Patent US 7790936*.— 2010.
10. Takai T., Umeno M., Aoki S., Fujita T., Okhubo T. Process for producing alkylated aromatic compound and process for producing phenol // *Patent US 0022812 A1*.— 2010.
11. Ohkubo T., Aoki S., Ishibashi M., Imai M., Fujita T., Fujiwara K. Process for producing alkylated aromatic compounds and process for producing phenols // *Patent US 0004471 A1*.— 2012.

12. Hwang S., Jonson D., Peters J., Chi C., Fallon K., Demers F. Process for producing cumene // Patent WO 042315 A2.– 2010.
13. Wang S., Lin W., Zhu Y., Xie Y., Chen J.G. Preparation and Catalytic Activity of Monolayer-Dispersed Pt/Ni Bimetallic Catalyst for C=C and C=O Hydrogenation // Chinese Journal of Catalysis.– 2006.– V. 27.– N. 4.– P. 301-303.
14. Sen B., Vannice M.A. Metal-support effects on acetone hydrogenation over platinum catalysts // Journal of Catalysis.– 1988.– V. 113.– N. 1.– P. 52-71.
15. Zheng R.Y., Zhu Y.X., Chen J.G.G. Promoting Low-Temperature Hydrogenation of C = O Bonds of Acetone and Acetaldehyde by using Co-Pt Bimetallic Catalysts // Chemcatchem.– 2011.– V. 3.– N. 3.– P. 578-581.
16. Chen H.-W., Chen C.-S. Oxygen effect on the selectivity of ketone hydrogenation reaction on Pt and Pd catalysts // Catalysis letters.– 1996.– V. 39.– P. 39-41.
17. Van Druten G.M.R., Ponc V. Promotion effects in the hydrogenation of propanal and acetone over palladium // Reaction Kinetics and Catalysis Letters.– 1999.– V. 68.– N. 1.– P. 15-23.
18. Fuente A.M., Pulgar G., Gonzalez F., Pesquera C., Blanco C. Activated carbon supported Pt catalysts: effect of support texture and metal precursor on activity of acetone hydrogenation // Applied Catalysis A: General.– 2001.– V. 208.– N. 1-2.– P. 35-46.
19. Qi S.T., Cheney B.A., Zheng R.Y., Lonergan W.W., Yu W.T., Chen J.G.G. The effects of oxide supports on the low temperature hydrogenation activity of acetone over Pt/Ni bimetallic catalysts on SiO₂, gamma-Al₂O₃ and TiO₂ // Applied Catalysis A: General.– 2011.– V. 393.– N. 1-2.– P. 44-49.
20. Rimar N.N., Pirogova G.N. Hydrogenation of acetone on technetium catalysts // Russian Chemical Bulletin.– 1998.– V. 47.– N. 3.– P. 398-401.
21. Cunningham J., O'Brien S., Sanz J., Rojo J.M., Soria J.A., Fierro J.L.G. Exceptional susceptibility of ceria-supported rhodium catalyst to inhibitory SMSI effects including acetone hydrogenation // Journal of Molecular Catalysis.– 1990.– V. 57.– N. 3.– P. 379-396.
22. Rueter M.A. Acetone hydrogenation using a supported ruthenium catalyst // Patent US 5495055.– 1996.

23. Pompetzki W., Schuler J., Maschmeyer D. Process for the hydrogenation of acetone // Patent US 6930213 B1.– 2005.
24. Zhong K., Jin P., Chen Q. Ni hollow nanospheres: preparation and catalytic activity // Journal of Nanomaterials.– 2006.– V. 2006.– P. 1-7.
25. Chewter L.A., Nicolaas W.C., Lecrivain S.J.P., Rogers A.N. Process for hydrogenation of acetone // Patent US 6878851 B2.– 2005.
26. Павленко Н.В., Трипольский А.И., Голодец Г.И., Тельбиз Г.М. Парофазное гетерогенно-каталитическое гидрирование ацетона II. Кинетика и механизм реакции на нанесенных металлах подгруппы железа // Кинетика и катализ.– 1985.– Т. 26.– № 1.– С. 115-120.
27. Narayanan S., Unnikrishnan R. Acetone hydrogenation over co-precipitated Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃, Fe/Al₂O₃ catalysts // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions.– 1998.– V. 94.– N. 8.– P. 1123-1128.
28. Gandía L.M., Montes M. Effect of the reduction temperature on the selectivity of the high temperature reaction of acetone and hydrogen over alumina and titania supported nickel and cobalt catalysts // Journal of Molecular Catalysis.– 1994.– V. 94.– N. 3.– P. 347-367.
29. Bonmann R., Pompetzki W., Weber M. Process for the production of iso-propanol by liquid phase hydrogenation // Patent US 7799958B2.– 2010.
30. Голодец Г.И., Павленко Н.В., Трипольский А.И., Тельбиз Г.М. Парофазное гетерогенно-каталитическое гидрирование ацетона. III. Кинетика и механизм гидрирования ацетона на чернях кобальта и никеля. Влияние дисперсности и природы металла на каталитическую активность // Кинетика и катализ.– 1985.– Т. 26.– № 3.– С. 637-642.
31. Трипольский А.И., Павленко Н.В., Голодец Г.И. Парофазное гетерогенно-каталитическое гидрирование ацетона. V. Кинетика и механизм реакции на промышленном никельхромовом катализаторе // Кинетика и катализ.– 1985.– Т. 26.– № 6.– С. 1494-1497.
32. Hayes K.S., Mitchell J.W., Niak A., Turcotte M.G. Hydrogenation of acetone // Patent EP 1762554B1.– 2008.
33. Flickinger E.D., Isom J.T. Hydrogenation process // Patent US 3436429.– 1969.

34. Fukuhara H., Matsunaga F., Shibuta Y., Tachi T. Preparation of isopropanol // Patent EP 0379323 A2.– 1990.
35. Hayes K.S., Mitchell J.W., Niak A., Turcotte M.G. Hydrogenation of acetone // Patent US 7041857 B1.– 2006.
36. Morizane K., Shirahata T., Higashi K., Senoo S., Doi K. Process for producing 2-propanol // Patent US 8283504 B2.– 2012.
37. Morizane K., Shirahata T., Higashi K., Senoo S., Doi K. Process for production of 2-propanol // Patent EP 2243762 A2.– 2010.
38. Minachev K.M., Garanin V.I., Kharlamov V.V., Kapustin M.A. Investigation of the catalytic conversions of acetone on cationic forms of faujasite and mordenite // Russian Chemical Bulletin.– 1975.– V. 24.– N. 12.– P. 2559-2562.
39. Minachev K.M., Garanin V.I., Isakova T.A., Udal'tsova E.A., Levitskii I.I. Dual action of hydrogen on the catalytic activity of NaY, Na-mordenite, and NaA zeolites in hydrogenation reactions of acetone and benzene // Russian Chemical Bulletin.– 1980.– V. 29.– N. 4.– P. 524-529.
40. Cunningham J., Al-Sayyed G.H., Cronin J.A., Healy C., Hirschwald W. Surface synergisms between copper and its oxides in catalytic isopropanol/acetone interconversions at 430-523 K // Applied Catalysis.– 1986.– V. 25.– N. 1-2.– P. 129-138.
41. Rao R.S., Walters A.B., Vannice M.A. Influence of Crystallite Size on Acetone Hydrogenation over Copper Catalysts // The Journal of Physical Chemistry B.– 2004.– V. 109.– N. 6.– P. 2086-2092.
42. Cunningham J., McNamara D., Fierro J.L.G., O'Brien S. Surface synergisms between copper and its oxides: II. Hydrogenation of Acetone at 423–523 K over Unsupported Cuprous Oxide, Copper Metal and Cupric Oxide // Applied Catalysis.– 1987.– V. 35.– N. 2.– P. 381-399.
43. Трипольский А.И., Павленко Н.В., Голодец Г.И. Парофазное гетерогенно-каталитическое гидрирование ацетона. IV. Кинетика и механизм реакции на медных катализаторах // Кинетика и катализ.– 1985.– Т. 26.– № 5.– С. 1131-1135.
44. Cunningham J., Hickey J.N., Brown M.D., Meenan B.J. Catalytic and physicochemical characterizations of novel oxide-supported copper catalysts. I. Hydrosol-prepared

- Cu/TiO₂ and effects of prereduction on hydrogenation and oligomerization of acetone // Journal of materials chemistry.— 1993.— V. 3.— N. 7.— P. 743-750.
45. Adkins H., Connor R. The catalytic hydrogenation of organic compounds over copper chromite // Journal of the American Chemical Society.— 1931.— V. 53.— P. 1091-1095.
 46. Yurieva T.M. Mechanisms for activation of hydrogen and hydrogenation of acetone to isopropanol and of carbon oxides to methanol over copper-containing oxide catalysts // Catalysis Today.— 1999.— V. 51.— N. 3–4.— P. 457-467.
 47. Yurieva T.M., Plyasova L.M., Makarova O.V., Krieger T.A. Mechanisms for hydrogenation of acetone to isopropanol and of carbon oxides to methanol over copper-containing oxide catalysts // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.— 1996.— V. 116.— P. 455-468.
 48. Макарова О.В., Юрьева Т.М., Кустова Г.Н., Зиборов А.В., Плясова Л.М., Минюкова Т.П., Давыдова Л.П., Зайковский В.И. Характер взаимодействия водорода с оксидными медьсодержащими катализаторами. I. Состояние хромита меди и его активность в реакции гидрирования ацетона в изопропиловый спирт // Кинетика и катализ.— 1993.— Т. 34.— № 4.— С. 681-685.
 49. Макарова О.В., Юрьева Т.М., Плясова Л.М., Кригер Т.А., Зайковский В.И. Характер взаимодействия водорода с оксидными медьсодержащими катализаторами. II. Взаимодействие восстановленных водородом хромита меди и оксида меди-цинка с ацетоном и оксидом углерода // Кинетика и катализ.— 1994.— Т. 35.— № 3.— С. 406-411.
 50. Valarivan R., Pillai C.N., Swamy C.S. Catalytic behavior of magnesium-copper intermetallic compound // Reaction Kinetics and Catalysis Letters.— 1994.— V. 53.— N. 2.— P. 419-428.
 51. Singh U.K., Vannice M.A. Kinetics of liquid-phase hydrogenation reactions over supported metal catalysts — a review // Applied Catalysis A: General.— 2001.— V. 213.— N. 1.— P. 1-24.
 52. Barman S., Pradhan N.C., Basu J.K. Kinetics of alkylation of benzene with isopropyl alcohol over Ce-exchange NaX zeolite // Industrial & Engineering Chemistry Research.— 2005.— V. 44.— P. 7313-7319.
 53. Das J., Bhat Y.S., Halgeri A.B. Fe-MFI zeolite catalyzed C₃ alkylation of benzene // Catalysis letters.— 1995.— V. 32.— P. 319-325.

54. Odedairo T., Al-Khattaf S. Comparative study of zeolite catalyzed alkylation of benzene with alcohols of different chain length: H-ZSM-5 versus mordenite // *Catalysis Today*.– 2013.– V. 204.– P. 73-84.
55. Reddy K.S.N., Rao B.S., Shiralkar V.P. Alkylation of benzene with isopropanol over zeolite beta // *Applied Catalysis A: General*.– 1993.– V. 95.– N. 1.– P. 53-63.
56. Sridevi U., Rao B.K.B., Pradhan N.C., Tambe S.S., Satyanarayana C.V., Rao B.S. Kinetics of isopropylation of benzene over HBeta catalyst // *Industrial & Engineering Chemistry Research*.– 2001.– V. 40.– P. 3133-3138.
57. Upadhyayula S. Alkylation of benzene with isopropanol over SAPO-5: A kinetic study // *Canadian Journal of Chemical Engineering*.– 2008.– V. 86.– N. 2.– P. 207-213.
58. Yadav G.D., Salgaonkar S.S., Asthana N.S. Selectivity engineering in isopropylation of benzene to cumene over cesium substituted dodecatungstophosphoric acid on K-10 clay // *Applied Catalysis A: General*.– 2004.– V. 265.– N. 2.– P. 153-159.
59. Das D., Mishra H.K., Dalai A.K., Parida K.M. Isopropylation of benzene over sulfated ZrO₂-TiO₂ mixed-oxide catalyst // *Applied Catalysis A: General*.– 2003.– V. 243.– N. 2.– P. 271-284.
60. Stanislaus A., Cooper B.H. Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review // *Catalysis Reviews*.– 1994.– V. 36.– N. 1.– P. 75-123.
61. Waghmode S.B., Saha S.K., Kubota Y., Sugi Y. Isopropylation of benzene with 2-propanol over AFI aluminophosphate molecular sieves substituted with alkaline earth metal // *Journal of Catalysis*.– 2004.– V. 228.– N. 1.– P. 192-205.
62. Chandavar K.H., Hegde S.G., Kulkarni S.B., Ratnasamy P. Alkylation of benzene to propyl and isopropyl benzenes over ZSM5 zeolites // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Chemical Technology*.– 1984.– V. 34.– N. 4.– P. 165-173.
63. Sasidharan M., Reddy K.R., Kumar R. Isopropylation of Benzene with 2-Propanol over High-Silica Large-Pore Zeolite: NCL-1 // *Journal of Catalysis*.– 1995.– V. 154.– N. 2.– P. 216-221.
64. Wichterlová B., Čejka J., Žilková N. Selective synthesis of cumene and p-cymene over Al and Fe silicates with large and medium pore structures // *Microporous Materials*.– 1996.– V. 6.– N. 5-6.– P. 405-414.
65. Halgeri A.B., Das J. Novel catalytic aspects of beta zeolite for alkyl aromatics transformation // *Applied Catalysis A: General*.– 1999.– V. 181.– N. 2.– P. 347-354.

66. Sridevi U., Bokade V.V., Satyanarayana C.V.V., Rao B.S., Pradhan N.C., Rao B.K.B. Kinetics of propylation of benzene over H-beta and SAPO-5 catalysts: a comparison // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*– 2002.– V. 181.– N. 1–2.– P. 257-262.
67. Kasture M.W., Niphadkar P.S., Sharanappa N., Mirajkar S.P., Bokade V.V., Joshi P.N. Isopropylation of benzene catalyzed by H/ β zeolite catalysts with different crystallinities // *Journal of Catalysis.*– 2004.– V. 227.– N. 2.– P. 375-383.
68. Kasture M.W., Niphadkar P.S., Bokade V.V., Joshi P.N. On the catalytic performance in isopropylation of benzene over H/ β zeolite catalysts: Influence of binder // *Catalysis Communications.*– 2007.– V. 8.– N. 7.– P. 1003-1008.
69. Corma A., Llopis F.J., Martínez C., Sastre G., Valencia S. The benefit of multipore zeolites: Catalytic behaviour of zeolites with intersecting channels of different sizes for alkylation reactions // *Journal of Catalysis.*– 2009.– V. 268.– N. 1.– P. 9-17.
70. Corma A., Costa-Vaya V.I., Diampaz-Cabanas M.J., Llopis F.J. Influence of Pore-Volume Topology of Zeolite ITQ-7 in Alkylation and Isomerization of Aromatic Compounds // *Journal of Catalysis.*– 2002.– V. 207.– N. 1.– P. 46-56.
71. Cappellazzo O., Girotti G., Pollastri M., Lombardini S., Piccininno D. Process for the alkylation of benzene // *Patent EP 1069100 B1.*– 1999.
72. Araki S., Matsunaga F., Fukuhara H. Preparation of cumene through alkylation of an aromatic compound and preparation of phenol through cumene // *Patent US 5015786.*– 1991.
73. Cappellazzo O., Girotti G., Pollastri M., Lombardini S., Piccininno D. Process for the alkylation of aromatic compounds // *Patent US 6512153 B1.*– 2003.
74. Sakuth M., Tanger U., Weber M. Process for the preparing cumene which is used in the preparation of phenol // *Patent US 6841704 B2.*– 2005.
75. Hwang S., Jonson D., Peters J., Chi C., Fallon K., Demers F. Process for producing cumene // *Patent US 0178342 A1.*– 2011.
76. Senoo S., Kato K., Doi K., Higashi K. Process for producing alkylated aromatic compounds and process for producing phenol // *Patent US 0087053 A1.*– 2011.
77. Lorenzoni L., Calaresu P., Cabras P.G. Process for the alkylation of benzene with isopropanol or blends of isopropanol and propylene // *Patent US 0218366 A1.*– 2011.
78. Medina-Valtierra J., Zaldivar O., Sánchez M.A., Montoya J.A., Navarrete J., de los Reyes J.A. Selectivity to cumene in the alkylation of benzene with isopropanol on a

- MCM-41/ γ -Al₂O₃ catalyst // *Applied Catalysis A: General.*– 1998.– V. 166.– N. 2.– P. 387-392.
79. Samantaray S.K., Mishra T., Parida K.M. Studies on anion promoted Titania: 2: Preparation, characterisation and catalytic activity towards aromatic alkylation over sulfated titania // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*– 2000.– V. 156.– N. 1–2.– P. 267-274.
 80. Abu I.I., Das D.D., Mishra H.K., Dalai A.K. Studies on platinum-promoted sulfated zirconia alumina: effects of pretreatment environment and carrier gas on n-butane isomerization and benzene alkylation activities // *Journal of Colloid and Interface Science.*– 2003.– V. 267.– N. 2.– P. 382-390.
 81. Lippens B.C., de Boer J.H. Studies on pore systems in catalysts : V. The t method. // *Journal of Catalysis.*– 1965.– V. 4.– N. 3.– P. 319-323.
 82. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ.– М.: МИСИС, 2002.– 360 с.
 83. Пецев Н., Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии.– М.: Мир, 1987.– 260 с.
 84. Deutsch K.L., Shanks B.H. Active species of copper chromite catalyst in C–O hydrogenolysis of 5-methylfurfuryl alcohol // *Journal of Catalysis.*– 2012.– V. 285.– N. 1.– P. 235-241.
 85. Park S.H., Tzou M.S., Sachtler W.M.H. Temperature programmed reduction and re-oxidation of platinum in γ -zeolites // *Applied Catalysis.*– 1986.– V. 24.– N. 1–2.– P. 85-98.
 86. Li B., Xu X., Zhang S. Synthesis gas production in the combined CO₂ reforming with partial oxidation of methane over Ce-promoted Ni/SiO₂ catalysts // *International Journal of Hydrogen Energy.*– 2013.– V. 38.– N. 2.– P. 890-900.
 87. Xia W.-S., Hou Y.-H., Chang G., Weng W.-Z., Han G.-B., Wan H.-L. Partial oxidation of methane into syngas (H₂ + CO) over effective high-dispersed Ni/SiO₂ catalysts synthesized by a sol–gel method // *International Journal of Hydrogen Energy.*– 2012.– V. 37.– N. 10.– P. 8343-8353.
 88. Breen J.P., Burch R., Griffin K., Hardacre C., Hayes M., Huang X., O'Brien S.D. Bimetallic effects in the liquid-phase hydrogenation of 2-butanone // *Journal of Catalysis.*– 2005.– V. 236.– N. 2.– P. 270-281.

89. Tu Y.-J., Chen Y.-W., Li C. Characterization of unsupported copper—chromium catalysts for ethanol dehydrogenation // *Journal of Molecular Catalysis*.— 1994.— V. 89.— N. 1–2.— P. 179-189.
90. Gao P., Li F., Zhao N., Xiao F., Wei W., Zhong L., Sun Y. Influence of modifier (Mn, La, Ce, Zr and Y) on the performance of Cu/Zn/Al catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol // *Applied Catalysis A: General*.— 2013.— V. 468.— P. 442-452.
91. Huang Y., Ariga H., Zheng X., Duan X., Takakusagi S., Asakura K., Yuan Y. Silver-modulated SiO₂-supported copper catalysts for selective hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol // *Journal of Catalysis*.— 2013.— V. 307.— P. 74-83.
92. Kim W.-J., Moon S.H. Modified Pd catalysts for the selective hydrogenation of acetylene // *Catalysis Today*.— 2012.— V. 185.— N. 1.— P. 2-16.
93. Ladera R., Pérez-Alonso F.J., González-Carballo J.M., Ojeda M., Rojas S., Fierro J.L.G. Catalytic valorization of CO₂ via methanol synthesis with Ga-promoted Cu–ZnO–ZrO₂ catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*.— 2013.— V. 142–143.— P. 241-248.
94. Zhang Y., Zhou Y., Shi J., Zhou S., Zhang Z., Zhang S., Guo M. Propane dehydrogenation over PtSnNa/La-doped Al₂O₃ catalyst: Effect of La content // *Fuel Processing Technology*.— 2013.— V. 111.— P. 94-104.
95. Zhou J., Guo L., Guo X., Mao J., Zhang S. Selective hydrogenolysis of glycerol to propanediols on supported Cu-containing bimetallic catalysts // *Green Chemistry*.— 2010.— V. 12.— N. 10.— P. 1835-1843.
96. Zhu J., Peng X., Yao L., Shen J., Tong D., Hu C. The promoting effect of La, Mg, Co and Zn on the activity and stability of Ni/SiO₂ catalyst for CO₂ reforming of methane // *International Journal of Hydrogen Energy*.— 2011.— V. 36.— N. 12.— P. 7094-7104.
97. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Реакции неорганических веществ: справочник.— М.: Дрофа, 2007.— 637 с.
98. Bethke K.A., Kung H.H. Supported Ag Catalysts for the Lean Reduction of NO with C₃H₆ // *Journal of Catalysis*.— 1997.— V. 172.— N. 1.— P. 93-102.
99. Ramnani S.P., Sabharwal S., Vinod Kumar J., Hari Prasad Reddy K., Rama Rao K.S., Sai Prasad P.S. Advantage of radiolysis over impregnation method for the synthesis of

- SiO₂ supported nano-Ag catalyst for direct decomposition of N₂O // *Catalysis Communications*.– 2008.– V. 9.– N. 5.– P. 756-761.
100. Smith M.L., Campos A., Spivey J.J. Reduction processes in Cu/SiO₂, Co/SiO₂, and CuCo/SiO₂ catalysts // *Catalysis Today*.– 2012.– V. 182.– N. 1.– P. 60-66.
 101. Luo M.-F., Fang P., He M., Xie Y.-L. In situ XRD, Raman, and TPR studies of CuO/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*.– 2005.– V. 239.– N. 1–2.– P. 243-248.
 102. Zhu H., Dong X., Shi L., Sun Q. Vapor phase synthesis of N-butylaniline over copper-based catalysts // *Journal of Natural Gas Chemistry*.– 2010.– V. 19.– N. 1.– P. 67-70.
 103. Zaki M.I., Hasan M.A., Al-Sagheer F.A., Pasupulety L. Surface chemistry of acetone on metal oxides: IR observation of acetone adsorption and consequent surface reactions on silica-alumina versus silica and alumina // *Langmuir*.– 2000.– V. 16.– N. 2.– P. 430-436.
 104. Wojciechowski B.W. A theoretical treatment of catalyst decay // *The Canadian journal of chemical engineering*.– 1968.– V. 46.– P. 48-52.
 105. Best D., Wojciechowski B.W. On identifying the primary and secondary products of the catalytic cracking of cumene // *Journal of Catalysis*.– 1977.– V. 47.– P. 11-27.
 106. Cambell D.R., Wojciechowski B.W. Selectivity of aging catalyst in static, moving and fluidized bed reactors // *The Canadian journal of chemical engineering*.– 1970.– V. 48.– P. 224-228.
 107. Flentge D.R., Lunsford J.H., Jacobs P.A., Uytterhoeven J.B. Spectroscopic evidence for the tetraamminecopper(II) complex in a Y-type zeolite // *The Journal of Physical Chemistry*.– 1975.– V. 79.– N. 4.– P. 354-360.
 108. Torre-Abreu C., Ribeiro M.F., Henriques C., Delahay G. NO TPD and H₂-TPR studies for characterisation of CuMOR catalysts The role of Si/Al ratio, copper content and cocation // *Applied Catalysis B: Environmental*.– 1997.– V. 14.– N. 3–4.– P. 261-272.
 109. Lee C.-Y., Ha B.-H. Reduction Behavior of Copper Oxide in Copper/Mordenites // *Studies in Surface Science and Catalysis*.– 1994.– V. 84.– P. 1563-1570.
 110. Delahay G., Coq B., Broussous L. Selective catalytic reduction of nitrogen monoxide by decane on copper-exchange beta zeolites // *Applied Catalysis B: Environmental*.– 1997.– V. 12.– P. 49-59.

111. Exner H., Fetting F. Effect of thermal pretreatment and reduction on acidity and metal state in doped NiH and CuH mordenites // Chemical Engineering & Technology.– 1991.– V. 14.– N. 6.– P. 428-436.
112. Coq B., Tachon D., Figuéras F., Mabilon G., Prigent M. Selective catalytic reduction of nitrogen monoxide by decane on copper-exchanged mordenites // Applied Catalysis B: Environmental.– 1995.– V. 6.– N. 3.– P. 271-289.
113. URL: <http://www.iza-structure.org/databases/>.
114. Horikawa T., Do D.D., Nicholson D. Capillary condensation of adsorbates in porous materials // Advances in Colloid and Interface Science.– 2011.– V. 169.– N. 1.– P. 40-58.
115. Романовский Б.В. Основы химической кинетики.– М.: Экзамен, 2006.– 415 с.
116. Стал Д., Вестрам Э., Зинге Г. Химическая термодинамика органических соединений.– М.: Мир, 1971.– 807 с.

Автор выражает свою искреннюю благодарность научным руководителям д.х.н. Ивановой И.И. и к.х.н. Пономаревой О.А. за постоянный интерес к работе, внимание и поддержку, помощь в обсуждении результатов, к.х.н. Леонова А.В. за помощь в интерпретации данных РФА и к.х.н. Зайковского В.И. за снятие микрофотографий образцов.

Автор выражает также благодарность всему коллективу лаборатории кинетики и катализа Химического факультета МГУ и лаборатории катализаторов нефтехимических процессов Института нефтехимического синтеза РАН за поддержку при работе над диссертацией.

Диссертационная работа выполнена при финансовой поддержке программы «У.М.Н.И.К.» и Президиума РАН.